F 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL I

IANUARIE—IUNIE 1956

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

A DUPLUM[illegible]
KERETÉBEN ÁTENGEDTE
A MTA; KÖZP. KÖNYVTÁRA

1

ANUL I

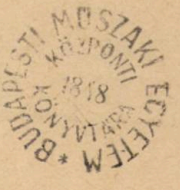
IANUARIE— IUNIE 1956

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F
1319
1989

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil; ȘT. MANTEA; GH. VANCI; TR. DUMITRESCU; S. BERCU; I. CORNEA.



REDACȚIA: BUCUREȘTI, str. Polizu nr. 1, telefon 3.35.59

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul I, nr. 1 Ianuarie — iunie 1956

SUMAR

Pag.

TRAIAN TR. NEGRESCU, Cuvînt înainte 7
ŞT. MANTEA şi GH. VANCI, Realizările şi perspectivele industriei miniere şi metalurgice din R.P.R. 11

METALURGIE FIZICĂ

GEORGETA DAN şi AURELIA PROTOPOPESCU, Studiu asupra factorilor care influenţează mărimea grăuntelui în aliaje de magneziu în vederea obţinerii unui grăunte fin 21
IRINA CORNEA, Contribuţii la studiul rezistenţei la coroziune a fontelor cu grafit nodular 37

SIDERURGIE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. III. Capacitatea de absorbţie pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2-Al_2O_3-CaO, în stare lichidă, la 1460 şi 1550°C 49
M. ISPAS, Reducerea minereurilor de fier, siderite şi limonite, din R.P.R. 65

METALURGIA METALELOR NEFEROASE

AL. LUPU şi ANA BOIANGIU, Extragerea nichelului pe cale hidrometalurgică din minereurile din R.P.R. Procedeul amoniacal 75

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

R. MICULESCU, S. BERCU şi I. DRĂGAN, Determinarea lăţirii libere a metalelor neferoase în cazul laminării cu cilindri necalibraţi 107
R. FISCHGOLD, Cercetare asupra condiţiilor de prindere în laminare..... 119

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU şi BUJOR-GEORGESCU, Variaţia indicilor tehnologici ai flotaţiei în funcţie de durata procesului în cazul producerii unui singur concentrat 149
R. BĂDESCU şi GH. VANCI, Contribuţii la problema cianurării continue a minereurilor aurifere 173
AL. BRANISKI, Refractaritatea sistemului serpentină-dolomită 197

METODE DE STUDIU PENTRU MATERIILE PRIME ŞI PRODUSELE METALURGICE

JEANA BUZINCU şi MARIA NICOLAID, Determinarea conţinutului de magneziu din fontele cu grafit nodular pe cale spectrografică 217

NOTE 229

RECENZII 233

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome I, n° 1 Janvier — juin 1956

SOMMAIRE

Page

TRAIAN TR. NEGRESCU, Avant-propos 7
ȘT. MANTEA et GH. VANCI, Les réalisations et les perspectives de l'industrie minière et métallurgique de la République Populaire Roumaine 11

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

GEORGETA DAN et AURELIA PROTOPOPESCU, Étude sur les facteurs qui déterminent les dimensions du grain dans les alliages de magnésium, en vue d'obtenir un grain fin 21
IRINA CORNEA, Contribution à l'étude de la résistance à la corrosion des fontes à graphite nodulaire 37

SIDÉRURGIE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. III. Sur la capacité d'absorption, pour le soufre, des laitiers du système SiO_2-Al_2O_3-CaO, à l'état liquide, aux températures de 1460°C et 1550°C 49
M. ISPAS, Sur la réduction des minerais de fer, sidérites et limonites, de la République Populaire Roumaine 65

MÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX

AL. LUPU et ANA BOIANGIU, Extraction du nickel, par voie hydrométallurgique, des minerais de la République Populaire Roumaine. Le procédé ammoniacal 75

FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. MICULESCU, S. BERCU et I. DRĂGAN, Détermination de l'élargissement libre des métaux non ferreux dans le cas du laminage par cylindres non calibrés 107
R. FISCHGOLD, Recherches sur les conditions d'accrochage (de contact) au laminage 119

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. HUBER PANU et BUJOR GEORGESCU, Variation des indices technologiques de flottation en fonction de la durée du processus, lorsqu'il s'agit de produire un seul concentré 149
R. BĂDESCU et GH. VANCI, Contribution au problème de la cyanuration continue des minerais aurifères 173
AL. BRANISKI, la réfractairité du système serpentine-dolomie 197

MÉTHODES D'ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES ET DES PRODUITS MÉTALLURGIQUES

JEANA BUZINCU et MARIA NICOLAID, Détermination de la teneur en magnésium des fontes à graphite nodulaire par voie spectrographique 217

NOTES 229
COMPTES RENDUS 233

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИЗЫСКАНИЙ

ТРУДЫ И ИСЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том I, № 1 Январь—июнь 1956

СОДЕРЖАИНЕ

Стр.

Т. Т. НЕГРЕСКУ, Предисловие 7
Ш. МАНТЯ и Г. ВАНЧИ, Достижения и перспективы горной и металлургической промышленности в РНР 11

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Ж. ДАН и А. ПРОТОПОПЕСКУ, Исследование факторов, влияющих на величину зерна в магниевых сплавах, с целью получения мелкозернистой структуры 21
И. КОРНЯ, К исследованию коррозионной устойчивости чугунов с шаровидным графитом 37

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Т. Т. НЕГРЕСКУ, Обессеривающая способность шлаков доменных печей. III. Способность шлаков системы SiO_2 - CaO - Al_2O_3 в жидком состоянии поглощать серу при 1460 и 1550° 49
М. ИСПАС, Восстановление железных руд, сидеритов и лимонитов, в РНР 65

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ЛУПУ и А. БОЯНДЖИУ, Извлечение никеля гидрометаллургическим путем из руд РНР. Аммиачный метод 75

ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Р. МИКУЛЕСКУ, С. БЕРКУ и И. ДРЭГАН, Определение свободного уширения цветных металлов при прокатке некалиброванными валками 107
Р. ФИШГОЛД, Исследование условий захвата при прокатке 119

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ХУБЕР ПАНУ и Б. ДЖОРДЖЕСКУ, Изменения технологических показателей флотации в зависимости от длительности процесса при производстве единственного концентрата 149
Р. БЭДЕСКУ и Г. ВАНЧИ, К вопросу непрерывного цианирования золотоносных руд 173
А. БРАНИСКИ, Огнеупорность системы серпентин-доломит 197

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СЫРЬЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Ж. БУЗИНКУ и М. НИКОЛАИД, Определение содержания магния в чугунах с узловатым графитом спектрографическим путем 217

ЗАМЕТКИ 229

РЕЦЕНЗИИ 233

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CUVÎNT ÎNAINTE

Metalurgia este o foarte veche ramură de activitate omenească, căreia ştiinţa nu a început să-i dea un sprijin mai bine simţit decît abia de prin a doua jumătate a secolului trecut şi, încă şi de atunci, în mod indirect şi numai încetul cu încetul. Cu mult înainte de dezvoltarea ramurilor de ştiinţă de care se servesc astăzi, metalurgiştii şi-au cules, cu mare trudă şi cu imense sacrificii, un vast ansamblu de cunoştinţe şi de metode de lucru, bazate numai pe experienţa directă. În mod firesc deci, acele cunoştinţe se refereau la un vast ansamblu de cazuri particulare, care nu putea fi decît incoerent, întrucît interpretările diferitelor fenomene întîlnite nu se sprijineau decît pe reguli empirice.

Veacuri de-a rîndul, metalurgiştii au fost cei care au împrumutat chimiştilor învăţăminte, practici şi sugestii. Această situaţie a durat pînă pe la mijlocul secolului trecut, cînd situaţia s-a inversat, de pe urma marilor descoperiri şi progrese înregistrate de chimie, de fizică şi de chimia fizică. Începînd numai de atunci, metalurgia şi-a putut dezvolta cunoştinţele într-un ritm din ce în ce mai accentuat, bazîndu-se pe legile, pe principiile şi pe metodele de lucru realizate în cele trei ramuri de ştiinţă menţionate. Acestea i-au permis să privească în lumina ştiinţei diversele fenomene întîlnite şi să-şi sistematizeze cunoştinţele, sintetizîndu-le şi închegîndu-le în discipline de gîndire şi de lucru.

Metodele de analiză chimică şi procedeele folosite de chimişti pentru prepararea corpurilor în stare de puritate foarte înaintată au permis metalurgiştilor, din generaţiile care ne preced imediat, să-şi dea seama de rolul diferitelor substanţe care iau parte la reacţiile din cursul proceselor metalurgice, precum le-au dat şi putinţa de a studia, pe baze certe, influenţa pe care o au compoziţiile şi impurităţile asupra proprietăţilor materialelor metalice industriale.

La începutul secolului actual, fenomenele legate de difracţia razelor X, descoperite de fizicieni şi puse la îndemîna oamenilor de ştiinţă de toate specialităţile, împreună cu numeroase alte metode de cercetare, din domeniul fizicii, au dat metalurgiştilor posibilitatea de a-şi adînci foarte mult cunoştinţele asupra structurilor materialelor metalice şi asupra caracteristicilor fizice şi mecanice, dat fiind că aceste caracteristici nu sînt nimic altceva decît nişte urmări directe şi logice ale stărilor structurale. Ceva mai mult, materia metalică neprezentînd, în ultimă analiză, decît un aspect particular, o stare specială — cea mai simplă şi deocamdată cea mai interesantă — a materiei solide, metalurgiştii au ajuns astăzi să-şi realizeze o ştiinţă a stării metalice — *Metalurgia fizică — al cărei ansamblu de cunoştinţe proprii a avut, în ultimele decenii, înrîuriri directe asupra progreselor fizicii însăşi, pe lîngă cele, de o importanţă covîrşitoare, realizate în practica metalurgică de uzină.*

Alături de chimie și de fizică, progresele și realizările chimiei fizice au permis metalurgiștilor să-și pună ordine în modul de a privi procesele din cuptoarele metalurgice. Acestea nu mai sînt privite azi drept mistere inexplicabile, ci ca niște consecințe, simple, și firești, ale aplicării unor legi bine cunoscute, în diferite cazuri particulare, de sisteme chimice eterogene, în masa cărora intervin reacții reversibile.

În legătură cu rezolvarea problemelor metalurgiei contemporane, este foarte îmbucurător faptul că, pe zi ce trece, un număr tot mai mare de metalurgiști se conving de faptul că fenomenele care intervin în procesele metalurgice în curs de desfășurare — care nu ating mai niciodată stările de echilibru finale, și care sînt aproape totdeauna complicate prin intervenția unor factori secundari — nu se pot nici urmări și nici conduce în măsura necesitată de practică, decît dacă sînt raportate în fiece moment la o situație de referință. Or, caracterele de stabilitate și de reproductibilitate, pe care trebuie să le prezinte o asemenea stare de referință, sînt tocmai cele de echilibru, cele pe care le mînuiește chimia fizică. Acest adevăr este valabil nu numai atunci cînd se urmărește efectiv realizarea echilibrului — cum este cazul cu unele procese din cuptoarele metalurgice — dar ori de cîte ori se caută să se producă, în mod intenționat, stări în afara echilibrului, așa cum se face de exemplu, în practica tratamentelor termice.

Cît despre progresele de așteptat, în viitor, în domeniul metalurgiei, situația de astăzi a științei metalelor ne permite să prevedem, cu destulă certitudine, că cele mai de seamă — și cele mai imediate — realizări vor rezulta din completarea utilajului fizico-chimic, de care se dispune astăzi, cu instrumentul matematic, pe care a început deja să-l mînuiască tînăra noastră generație de metalurgiști. Că lucrurile stau într-adevăr așa, o dovedește faptul că, abia introdusă în această veche ramură de îndeletnicire omenească, matematica—prin disciplinele ei moderne — a adus lumini nici măcar bănuite acum unul sau două decenii.

În domeniul științelor tehnice, Academia Republicii Populare Romîne a creat un important număr de institute de specialitate, în care este cuprins și acela, mai modest deocamdată, care poartă numele de Centrul de cercetări metalurgice. *În cadrul și în jurul acestuia, urmează ca metalurgiștii să-și îngemăneze eforturile lor cu ale fizicienilor, chimiștilor și altor cercetători mai specializați, pentru a studia — împreună și sub influența stimulărilor reciproce — probleme mai vaste, la a căror rezolvare cunoștințele fiecăruia, oricare ar fi specialitatea sa, sînt tot atît de prețuite cît ale tuturor celorlalți.*

Dar și în metalurgie, ca și în toate ramurile de cercetare științifică, împingerea înainte a cunoștințelor este condiționată de existența unor publicații de specialitate, care să înlesnească schimburile de idei și de experiență, într-un mod mai rapid și mai extins decît pe calea mai anevoioasă a contactelor directe, care, din cauza timpului și a distanțelor, nu poate fi folosită decît la intervale mai lungi.

Pentru realizarea unor asemenea schimburi de gîndire și de experiență, cît mai eficiente și cît mai rapide, între toți cercetătorii, Academia Republicii Populare Romîne a hotărît înființarea unor publicații științifice de specialitatea fiecăruia dintre institutele sale. Între toate acestea — purtînd în comun numele de «Studii și cercetări de . . .» — se găsesc multe care au deja o experiență — și un renume — de mai mulți ani. Cea de metalurgie își începe viața o dată cu numărul de față și urmează să apară, deocamdată, numai din semestru în semestru.

Paginile revistei Studii și cercetări de metalurgie *sînt puse la dispoziția oricărui om de știință sau tehnician, doritor să aducă la cunoștința metalurgiștilor noștri rezultatele propriilor sale experiențe — ori studii teoretice — atît din domeniul științei metalelor și din al tehnicii metalurgice, cît și din ramurile de activitate — ori de*

gîndire — apropiate, sau în legătură cu ele, cu singura condiție ca subiectele să fie tratate cu competență și la un nivel științific corespunzător.

După natura lor, lucrările spre care se îndreaptă în mod mai deosebit atenția revistei se pot grupa, în linii mari, în următoarele categorii;

a) *Expuneri de rezultate proprii — atît experimentale, cît și teoretice — obținute fie prin studiul unei anumite probleme metalurgice, sau de interes pentru metalurgie, fie prin aprofundarea aspectului metalurgic al unor probleme din alte domenii. În această categorie intră mai ales lucrările de cercetări care — prin natura sau prin extinderea lor — nu-și găsesc un loc potrivit în cadrul celorlalte publicații ale Academiei Republicii Populare Romîne.*

b) *Expuneri de sinteză, care înmănunchiază un mai lung șir de rezultate, tipărite parțial, adică pe măsura obținerii lor, în «Comunicările Academiei R.P.R.», ori în alte publicații de același fel. Expuneri de acest gen se fac, în mod obișnuit, după etape mai lungi de timp, în studiul cîte unei anumite probleme, și cu scopul de a forma baza de pornire pentru cercetări viitoare, fie ale autorului, fie ale altora, interesați în aspecte învecinate ale aceleiași probleme.*

c) *Lucrări de sinteză documentară, constînd din treceri în revistă — în spirit critic, și cu un pronunțat caracter de originalitate — a unor probleme mai puțin cunoscute de către metalurgiști, adică provenind mai ales din alte ramuri de activitate tehnică sau științifică, dar în legătură cu care se va fi acumulat material informativ suficient pentru a permite cercetarea lor mai adîncă pe teren metalurgic.*

TRAIAN TR. NEGRESCU

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

REALIZĂRILE ŞI PERSPECTIVELE INDUSTRIEI MINIERE ŞI METALURGICE DIN R.P.R.

DE

ŞT. MANTEA şi GH. VANCI

Marile prefaceri politice şi sociale ce au avut loc în ţara noastră după terminarea celui de al doilea război mondial, au modificat profund structura economică şi industrială a ţării.

Industria noastră a cunoscut în această perioadă şi în special o dată cu primul nostru plan cincinal, o dezvoltare impresionantă, manifestată prin mărirea de cîteva ori a capacităţii diferitelor ramuri de activitate industrială, creşterea în aceeaşi măsură a producţiei de articole industriale şi construirea pentru prima oară în ţara noastră a unei serii întregi de maşini şi utilaje, care înainte erau importate. S-au pus astfel bazele industriei noastre grele producătoare de mijloace de producţie, care a permis dezvoltarea industriei uşoare, producătoare de articole de larg consum, mecanizarea agriculturii şi electrificarea ţării.

Toate aceste realizări nu ar fi fost posibile dacă nu s-ar fi asigurat în primul rînd, dezvoltarea şi întărirea industriilor de bază — industria minieră şi metalurgică — pe care se sprijină întreaga operă de industrializare a ţării noastre, aşa cum rezultă din rapoartele prezentate cu ocazia celui de al doilea Congres al P.M.R. şi din Directivele Congresului privitoare la cel de al doilea plan cincinal.

★

I. *Mărirea bazei de materii prime.* Pentru atingerea acestui obiectiv s-a trecut în primul rînd la inventarierea şi lărgirea bazei de materii prime minerale. În acest scop a fost creat Comitetul geologic, care prin organele lui operative — întreprinderea de prospecţiuni şi întreprinderea de explorări miniere — are ca sarcină, efectuarea lucrărilor necesare pentru găsirea de rezerve noi şi coordonarea întregii activităţi geologice din ţară. În afara acestei instituţii au luat fiinţă o serie de trusturi şi întreprinderi de prospecţiuni şi explorări pe lîngă Ministerul Industriei Metalurgice şi Ministerul Industriei de Cărbuni, precum şi servicii geologice pe lîngă întreprinderile şi trusturile miniere.

Importanţa acordată cercetărilor geologice se reflectă în următoarele cîteva cifre concludente:

a) Faţă de numărul mic de geologi şi ingineri care activau înainte de 1945 în acest sector, numărul celor care activează astăzi în cadrul instituţiilor şi organizaţiilor sus-amintite este de circa 20 de ori mai mare, iar volumul lucrărilor miniere şi geologice a crescut de cîteva zeci de ori faţă de volumul acelorași genuri de lucrări efectuate în trecut.

b) Pentru prima dată s-a făcut o inventariere sistematică a rezervelor substanţelor minerale ale subsolului, care a permis întocmairea unui plan de dezvoltare a industriei noastre miniere şi a stat la baza deschiderii de noi mine şi construirii de noi instalaţii de preparare.

c) S-a conturat dezvoltarea zăcămintelor de lignit, punîndu-se în evidenţă rezerve subapreciate în trecut sau evaluate pe baze şi consideraţii cu totul generale. Datorită acestor lucrări, rezervele industriale de cărbuni inferiori au crescut cu circa 200 % faţă de situaţia cunoscută înainte de 1945.

d) S-au mărit rezervele industriale de minereuri de fier şi mangan prin cercetările geologice şi geofizice făcute în regiunea munţilor Poiana Ruscă, Ocna de Fier, Dobrogea, Moldova de nord, munţii Sebeşului şi altele. Menţionăm importanţa deosebită acordată măririi bazei de materii prime pentru industria siderurgică, prin extinderea cercetărilor asupra unor regiuni noi cu roci ferifere conţinînd magnetită, iar altele conţinînd vanadiu şi titan.

e) S-au mărit rezervele de minereuri neferoase de Cu, Pb şi Zn, prin cercetările făcute în regiunea Baia Mare, Maramureş, Banat, munţii Apuseni etc. şi în unele regiuni noi.

f) S-au pus în evidenţă rezerve însemnate de minerale nemetalifere, deschizîndu-se un capitol nou de mare perspectivă pentru industria minieră a ţării noastre. Aceste lucrări au permis punerea în valoare a numeroase zăcăminte noi de caolin, nisipuri pentru sticlărie şi turnătorie, grafit, sulf, feldspat, talc, barită, asbest, mică, argile refractare, cretă, bentonite, silex, diatomite etc., care pe lîngă acoperirea nevoilor industriei noastre pot constitui o importantă bază pentru export.

g) O deosebită importanţă s-a acordat studiului apariţiei de metale rare. Cercetările au pus în evidenţă prezenţa unei serii de elemente importante pentru economia naţională. Vom menţiona în special importantele zăcăminte de minereuri radioactive, care reprezintă o uriaşă bogăţie ce va sta la baza dezvoltării producţiei de energie nucleară din ţara noastră.

Munca desfăşurată în cursul primului cincinal pe tărîm geologic şi rezultatele obţinute nu reprezintă decît un început, care lasă să se întrevadă perspectivele mari ce sînt deschise industriei noastre miniere şi metalurgice şi care se reflectă în sarcinile ce ne-au fost trasate pentru cel de al doilea cincinal de către Directivele Congresului P.M.R.

II. *Industria extractivă.* O deosebită dezvoltare a fost înregistrată în sectorul minier, unde s-au realizat faţă de situaţia de la sfîrşitul războiului (1945) o creştere a producţiei de substanţe minerale de circa 100 % pentru producţia de cărbuni, şi de circa 500 % pentru producţia de minereuri de fier şi de mangan.

În ceea ce priveşte substanţele minerale nemetalifere (mică, caolin, talc, asbest, grafit etc.), creşterea producţiei este şi mai pronunţată, unele din aceste substanţe nefăcînd obiectul unei exploatări decît după terminarea războiului.

a) În sectorul mineritului carbonifer, s-au obţinut rezultate remarcabile atît în exploatarea zăcămintelor de huilă şi cărbune brun, cît mai ales în exploatarea lignitului.

Astfel în Valea Jiului — unde sînt localizate cele mai importante zăcăminte de huile tinere şi cărbuni bruni superiori — s-au deschis o serie de exploatări noi, lu-

crîndu-se intensiv la deschiderea tuturor lentilelor conturate prin lucrări geologice și miniere. Planul de sistematizare al exploatărilor miniere din acest important bazin carbonifer are în vedere creșterea producției în 1960 pînă la de două ori producția din 1945 pentru a face față nevoilor crescînde de cărbuni necesari pentru fabricarea cocsului și pentru scopuri energetice.

Realizarea acestui obiectiv a cerut o intensificare pronunțată a lucrărilor de deschidere și pregătire, dezvoltîndu-se metodele de înaintări rapide, precum și o mecanizare intensă a transporturilor, generalizarea metodelor de lucru după graficul ciclic și experimentarea metodelor celor mai avansate de exploatare cu ajutorul haveuzelor și combinelor.

Rezultatele cu aceste din urmă mașini nu au fost întotdeauna satisfăcătoare din cauza condițiilor tectonice ale stratelor de cărbuni din acest bazin. Dezvoltarea exploatărilor din Valea Jiului ridică de altfel o serie întreagă de probleme tehnice foarte importante, determinate în special de faptul că, în adîncime, exploatarea zăcămîntului va trebui să țină seamă de mărirea presiunilor și intensificarea degajărilor de gaze și praf de cărbune. O problemă foarte importantă care se pune acestor exploatări și care se găsește în studiu, este înlocuirea susținerilor de lemn în galerii și abataje prin prefabricate de beton și susțineri metalice.

În general, exploatarea zăcămintelor din Valea Jiului, care prezintă discontinuități pronunțate și neregularități în dezvoltarea straturilor, constituie una dintre cele mai grele probleme de tehnică minieră din țara noastră, pentru rezolvarea căreia s-au concentrat numeroase forțe de tehnicieni, care activează atît la exploatările din Valea Jiului, cît și în cadrul institutelor de cercetări.

În ce privește zăcămintele de lignit, importanța lor este de prim ordin pentru economia națională a R.P.R., exploatarea și valorificarea rațională a acestor zăcăminte constituind o preocupare de bază și permanentă a tehnicienilor din țara noastră. Aceasta se oglindește în rezultatele obținute în exploatarea zăcămintelor de lignit, a căror producție a crescut de circa 6 ori față de cea realizată în 1945. Această creștere a producției — care în 1960 va trebui să fie de circa 4 ori mai mare decît cea realizată în 1954 — s-a obținut prin deschiderea de mine noi — dintre care unele în regiunine exploatate în trecut — și prin aplicarea de metode de exploatare moderne. S-a trecut astfel la mecanizarea lucrărilor de înaintare, folosindu-se perforatoare percutante pneumatice și în special perforatoare electrice rotative, care s-au dovedit superioare celor dintîi, din cauza caracterului xiloid al ligniților noștri. Încercările de introducere a haveuzelor la lucrările de înaintare nu s-au soldat pînă în prezent cu rezultate suficient de satisfăcătoare. În programul de mecanizare a lucrărilor de înaintare figurează încercarea combinelor, precum și folosirea ferăstraielor mecanice, iar pentru săparea suitoarelor mașini speciale de perforat, cu care s-au obținut rezultate promițătoare.

În lucrările de abataj s-a introdus mecanizarea perforării, grație căreia productivitatea a crescut cu circa 15 %, și a haveuzelor, cu ajutorul cărora s-a realizat creșterea productivității cu 35—45 %. Lucrările de mecanizare în abataje se găsesc însă în faza de încercări, nefiind generalizate încă la toate minele.

O deosebită atenție s-a acordat mecanizării încărcării la lucrările de înaintare, prin folosirea de încărcătoare electrice și în special mecanizarea transportului subteran prin introducerea transportoarelor cu raclete în abataje și a transportoarelor cu bandă pentru colectare și transport pe galerii.

Exploatarea zăcămintelor de lignit pune o serie de probleme extrem de importante, pe de o parte din cauza caracterului lor xiloid, pe de altă parte din cauza tectonicii acestor zăcăminte și a caracteristicilor straturilor de nisipuri acvifere (bor-

chișuri) între care sînt cuprinse. În special acestea din urmă, care creează dificultăți mari în exploatarea majorității zăcămintelor noastre de lignit, constituie o preocupare principală a institutelor noastre de cercetări. În legătură cu această problemă este în studiu deschiderea zăcămintelor folosind silicatizarea și asecarea prin filtrare a cîmpurilor în exploatare.

În mod deosebit trebuie menționate lucrările pregătitoare începute pentru exploatarea în carieră a unui important zăcămînt de lignit, care va produce la sfîrșitul cincinalului al doilea circa 20 % din producția totală de lignit.

O altă problemă importantă ce se pune exploatării unora din zăcămintele de lignit localizate în regiuni și cîmpuri petrolifere, o constituie aceea a degazării straturilor, străbătute prin sondele petrolifere și exploatarea coordonată a zăcămintelor de petrol și a celor de lignit. Printre celelalte probleme care sînt în curs de studiu se numără problema găsirii organului de tăiere cel mai corespunzător structurii lemnoase a lignitului — care constituie la ora actuală una din cauzele pentru care nu s-a putut generaliza introducerea haveuzelor și perforatoarelor — problema înlocuirii lemnului cu prefabricate de beton la susținerea galeriilor și a armăturilor metalice în abataje etc.

b) În mineritul metalifer activitatea desfășurată în ultimii ani s-a concretizat prin rezultate remarcabile, care au condus la dublarea producției de minereuri neferoase și la o creștere și mai accentuată a producției de minereuri feroase. Ca realizări tehnice mai importante în acest sector vom semnala: mecanizarea completă a perforajului găurilor de mină, introducerea în proporție de 60 % a perforajului umed și a celui cu substanțe tensoactive, introducerea mașinilor de încărcat în frontul de lucru, generalizarea transportului mecanic pe galeriile principale, metode aplicate în trecut numai într-o foarte mică măsură sau de loc. La multe din exploatările existente s-au schimbat radical metodele de exploatare, introducîndu-se metode cu surpare la exploatarea unor zăcăminte de fier și de minereuri aurifere (Ghelar și Baia de Arieș), metode cu fîșii înclinate la cîteva din minele din regiunea Baia Mare, metode de abataj selectiv la zăcămintele filoniene subțiri și extinderea și perfecționarea metodelor de exploatare la zi a unor zăcăminte importante de fier (Teliuc).

Sarcinile importante ce se pun mineritului metalifer din țara noastră, care conform directivelor trebuie, pînă la sfîrșitul anului 1960, să dubleze producția de minereuri realizată în anul 1955, necesită rezolvarea unei serii întregi de probleme tehnice și organizatorice. Dintre acestea vom menționa extinderea la maximum a mecanizării și în special sistematizarea și concentrarea exploatărilor mai mici în unități mari.

c) Probleme analoge se pun și în mineritul zăcămintelor de minerale nemetalifere, care în cele mai multe cazuri se găsesc în faza incipientă a unor exploatări raționale, datorită faptului că în marea lor majoritate aceste zăcăminte se găsesc dispersate și situate adesea în regiuni greu accesibile.

O mențiune specială trebuie făcută în ceea ce privește exploatarea zăcămintelor de sare din țara noastră, sector în care s-au înregistrat de asemenea importante realizări tehnice, printre care vom sublinia introducerea unei metode noi de exploatare prin dizolvarea cinetică și dimensionarea stîlpilor și camerelor pe baza studiilor științifice efectuate asupra proprietăților mecanice ale sării.

III. *Sectorul de preparare mecanică.* În acest domeniu s-au înregistrat de asemenea realizări extrem de importante, ca un rezultat firesc al creșterii producției de substanțe minerale și care sînt concretizate prin:

— mărirea și modernizarea instalațiilor existente și construirea de instalații noi, pe de o parte, și,

— îmbunătățirea fluxurilor tehnologice ale instalațiilor vechi, pe de altă parte.

a) În industria carboniferă realizările cele mai importante s-au făcut în valea Jiului unde instalațiile de spălare de la Petrila și Lupeni au fost dublate prin introducerea în fluxul tehnologic de procedee și mașini noi (zețaj și spălare cu medii dense). Dacă amplificarea acestor instalații a fost determinată de creșterea producției de cărbuni, introducerea de metode noi de spălare a fost determinată pe de o parte de schimbările intervenite în calitatea cărbunilor bruți, iar pe de altă parte de cerințele noi ale industriilor consumatoare de cărbuni, în special de uzinele cocso-chimice. Întrucît aceste două instalații nu vor putea face față cerințelor mari de cărbuni și producției viitoare a Văii Jiului, va trebui construită, în al doilea cincinal, o instalație modernă de mare capacitate, care urmează a prelua surplusul de producție din acest bazin. Problema construirii acestei instalații noi, pentru care sînt în curs de efectuare numeroase studii de laborator și cercetări semiindustriale, se lovește de unele dificultăți legate de creșterea conținutului în cenușă a cărbunilor din minele noi și în special de caracteristicile de cocsificare deosebite ale cărbunilor proveniți din diferite strate și exploatări.

Probleme destul de importante s-au pus și se pun în ceea ce privește valorificarea ligniților destinați a deveni combustibilul de bază pentru termocentrale și a înlocui lemnul în utilizările casnice și cărbunii superiori pentru transporturile feroviare etc. Ca urmare a acestei linii noi de orientare în politica energetică a țării, s-au construit și sînt în curs de construire o serie de instalații de ciuruire și sortare a lignitului, care urmează a fi completate cu instalații de brichetare pentru valorificarea cantităților mari de cărbuni mărunți ce vor rezulta.

Brichetarea acestor cărbuni pentru care Directivele Congresului P.M.R. prevăd o producție de 1 000 000 t brichete în 1960, constituie una din cele mai acute probleme ce se pun sectorului industriei carbonifere. Studii și cercetări de laborator și pe scară industrială au condus la rezultate satisfăcătoare, reușindu-se a se obține brichete corespunzătoare din cele mai multe puncte de vedere, prin brichetarea cu lianți organici a lignitului uscat pe cale termică și în special a lignitului în prealabil semicarbonizat. Inconvenientul acestor brichete îl constituie conținutul ridicat de cenuș', datorită faptului că ligniții xiloizi din țara noastră conțin, în stare naturală, un procent ridicat de umiditate (20—45 %) și de cenușă (25—40%). Pentru acest motiv sînt în curs cercetări sistematice în vederea descenușării lor prin metode combinate termice și de preparare pneumatică. Trebuie în special menționate rezultatele interesante obținute de Institutul de energetică al Academiei R.P.R. prin spălare în medii dense a unora din acești ligniți și cercetările întreprinse în ultimii ani pentru fabricarea brichetelor fără lianți din ligniți xiloizi și unele huile grase și antracitoase, considerate în trecut ca nebrichetabile pe această cale. Aceste rezultate, care urmează a fi verificate pe scară industrială, deschid un cîmp nou de valorificare economică a unei bune părți a cărbunilor noștri inferiori.

În ceea ce privește valorificarea cărbunilor xiloizi de dimensiuni mai mari, se tinde la generalizarea deshidratării lor prin metoda Fleissner și prin metoda depozitării protejate a lui Sacsko.

Una dintre problemele cele mai importante, ce se prevăd în legătură cu valorificarea cărbunilor noștri, este problema construirii unui cuptor de mare productivitate pentru uscarea și semicarbonizarea cărbunilor bruni și a ligniților. În această direcție trebuie menționate rezultatele promițătoare de uscare și semicarbonizare în pat fluidizant, obținute de ICEPROC, metodă aplicată în ultimul timp pe scară mare în alte țări.

b) În sectorul preparării minereurilor feroase și neferoase s-au înregistrat în decursul ultimilor ani realizări deosebit de importante. Astfel trebuie menționat

faptul că s-a dublat capacitatea de prelucrare a instalațiilor de preparare a minereurilor complexe și aurifere, prin amplificarea celor mai multe din vechile instalații și construirea a numeroase unități.

Ținînd seama de mărirea importantă a bazei de materii prime în mineritul metalifer — care va conduce la o mărire progresivă a producției de minereuri — problemele de preparare ce se pun acestui sector sînt foarte numeroase și extrem de importante, iar unele deosebit de interesante din punct de vedere tehnic. Vom menționa dintre acestea, problema valorificării minereurilor aurifere de la Baia de Arieș — minereuri refractare preparării, din cauza prezenței arseniurilor și a diseminării micronice a aurului — problema preparării unor minereuri polimetalice refractare flotației din cauza paragenezei lor mineralogice foarte complexe, problema preparării unor pirite cuprifere, conținînd zinc, plumb și aur și în special problema preparării minereurilor sărace de fier, care vor constitui baza dezvoltării industriei noastre siderurgice. Pentru rezolvarea acestor probleme, s-a întocmit un plan de cercetări ample, s-a construit o instalație pilot la Baia Mare și sînt în curs de realizare alte instalații, în care urmează a se studia metodele cele mai adecvate specificului atît de variat al minereurilor ce urmează a fi valorificate.

c) Un sector în care în trecut nu existau decît cîteva firave înjghebări pentru valorificarea substanțelor miniere, este cel al mineralelor nemetalifere. În acest sector s-au realizat în decursul ultimilor ani o serie de instalații pentru valorificarea grafitului, azbestului și caolinului, și sînt în curs de realizare alte instalații pentru valorificarea sulfului, baritei, pămînturilor refractare, talcului și nisipurilor pentru sticlărie. Perspectivele în acest sector sînt foarte mari, ținînd seama de faptul că țara noastră dispune de însemnate rezerve care abia în ultimii ani au început să fie în de aproape cercetate.

În general, problemele de preparare mecanică — sector în care în ultimii 10 ani s-au înregistrat atît de însemnate progrese în străinătate — ocupă și vor ocupa în țara noastră un loc însemnat și posibilități mari de dezvoltare, fiind dat faptul că în majoritatea cazurilor, zăcămintele noastre de minereuri și minerale nemetalifere fac parte din categoria zăcămintelor sărace, pentru valorificarea cărora vor trebui să se găsească căile și metodele optime de concentrare.

IV. *Realizările în industria metalurgică.* Dezvoltarea industriei noastre metalurgice a cunoscut în ultimii șapte ani un salt remarcabil, datorită în cea mai mare parte realizărilor înregistrate în sectorul minier. Creșterea producției de materii prime a condus în mod firesc la mărirea și modernizarea uzinelor noastre metalurgice, care au permis o creștere de circa 3 ori a producției de metale feroase și neferoase față de producția din 1945.

a) Printre marile realizări din sectorul siderurgic vom cita amplificarea uzinelor de la Reșița, Oțelul Roșu și Calan, și în special crearea marelui combinat metalurgic « Gh. Gheorghiu-Dej » de la Hunedoara. La această din urmă uzină s-au reconstruit vechile furnale, s-a construit un furnal modern de mare capacitate, s-a construit o instalație modernă pentru aglomerarea minereurilor prăfoase și mărunte și o mare uzină cocso-chimică. Realizări însemnate s-au înregistrat de asemenea în sectorul laminoarelor, care au permis creșterea producției de laminate de toate felurile, de circa 3 ori producția dinaintea naționalizării. Menționăm, în sfîrșit, amplificarea oțelăriilor cu cuptoare S. M. de mare productivitate și rezultatele interesante obținute în domeniul elaborării oțelurilor și aliajelor speciale, a fontelor nodulare și a feroaliajelor.

În strînsă legătură cu industria siderurgică s-a dezvoltat în țara noastră și industria materialelor refractare, care dacă nu au putut acoperi în întregime nevoile

industriei siderurgice, a redus simţitor importul de materiale refractare. De menţionat rezultatele obţinute în ţară în ce priveşte fabricarea cărămizilor silicioase, dolomitice şi mai ales a celor forsteritice, pentru fabricarea cărora ţara noastră dispune de importante rezerve de materii prime.

Întrucît baza dezvoltării viitoare a industriei şi a tuturor ramurilor economiei noastre naţionale o constituie siderurgia, Directivele Congresului P.M.R., au prevăzut dublarea producţiei de fontă şi de oţel în cel de al doilea cincinal.

În acest scop se vor pune în funcţiune furnale noi cu un volum de circa 1 850 m³, o oţelărie modernă S. M. de 700 000 t/an, o oţelărie electrică de 40 000 t/an, laminoare pentru profile şi ţevi cu o capacitate totală de circa 1 000 000 t/an etc., care impun, pe de o parte construirea unui nou combinat siderurgic, iar pe de altă parte construirea de noi uzine de maşini pentru necesităţile tuturor sectoarelor economiei noastre naţionale.

În strînsă legătură cu sarcinile mari ce se pun industriei noastre siderurgice în cel de al doilea plan cincinal, este problema fabricării cocsului din cărbuni indigeni şi a asigurării furnalelor cu minereuri indigene. În ceea ce priveşte fabricarea cocsului, uzina cocso-chimică de la Reşiţa şi uzina de la Hunedoara — care va trebui să pună în funcţie pînă în 1960 încă 2 baterii cu o producţie totală de 400 000 t cocs/an — nu vor putea asigura funcţionarea noilor furnale cu cocsul necesar, pe de o parte din cauza capacităţii lor reduse, pe de altă parte din cauza insuficientelor rezerve de cărbuni cocsificabili. Studii mai vechi, precum şi studiile recente efectuate de ICEPROC, au condus la elaborarea de noi reţete pentru fabricarea cocsului, în care se folosesc cantităţi mai mari de cărbuni energetici, decît în reţeta clasică folosită la uzina din Hunedoara, mergînd pînă la fabricarea cocsului integral din cărbuni energetici, în prealabil semnicarbonizaţi şi brichetaţi. Această din urmă formulă — experimentată cu succes în U. R. S. S. şi alte ţări — urmează a fi verificată pe scară industrială; de rezultatele ce se vor obţine depinzînd într-o mare măsură şi profilul viitoarelor furnale prevăzute a fi construite în acest cincinal.

Nu putem să nu recunoaştem dificultăţile ce trebuie învinse în rezolvarea sarcinilor prevăzute pentru siderurgie în cel de al doilea plan cincinal. Nu posedăm zăcăminte bogate de minereuri şi va trebui să creăm o bază proprie de materii prime; nu dipunem de cărbuni uşor cocsificabili, dar va trebui să fabricăm cocsul metalurgic necesar dezvoltării siderurgiei; va trebui să dezvoltăm producţia de fontă şi oţel, dar să ţinem seama totodată că procesele tehnologice clasice sînt azi în plină evoluţie. Rezolvarea unora din aceste probleme se va face pentru prima dată în tehnică şi din această cauză întreaga putere de muncă a tehnicienilor, oamenilor de ştiinţă şi a institutelor noastre de cercetări şi proiectări, va trebui mobilizată şi dirijată în rezolvarea optimă a lor, studiind toate aspectele pe care ele le prezintă. Vor trebui găsite principii noi pe care să se bazeze valorificarea economică a minereurilor de fier sărace, va trebui analizată din nou problema cocsului, iar în oţelărie vor trebui introduse şi adoptate metodele cele mai moderne, caracterizate prin investiţii reduse, calitate superioară a produselor şi înaltă productivitate.

În orice caz, înainte de a se trece la investiţii importante, este necesar să se folosească la maximum capacitatea actuală a furnalelor. Îmbunătăţiri serioase pot fi aduse prin folosirea de refractare superioare, utilizarea de minereuri bogate, tratament prealabil al încărcăturii, şarjare uniformă, topire acidă etc.

Dintre problemele importante ce se pun industriei siderurgice şi care trebuie să constituie obiectivul unor cercetări şi studii aprofundate, sînt de menţionat:

— valorificarea complexă a unora dintre minereurile de fier sărace;

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

— studiul metodelor de concentrare aplicate minereurilor sărace din R.P.R.;
— aspectul tehnic și economic al elaborării fontei în furnal electric, în R.P.R.;
— posibilități de folosire a furnalelor cu cuvă joasă, la tratarea minereurilor indigene;
— folosirea aerului îmbogățit în oxigen sau a oxigenului pur în siderurgie;
— desulfurarea fontei, în afara furnalului înalt;
— laminarea profilelor cu secțiune economică.

b) În domeniul metalurgiei neferoaselor realizările au ținut pas cu rezultatele obținute în sectorul minerit al acestor metale, înregistrîndu-se o creștere medie a producției de cupru, plumb și zinc de circa 3 ori, față de cea realizată în preajma războiului.

Uzinele metalurgice au fost în cea mai mare parte modernizate, înlocuindu-se o parte din unitățile vechi cu altele noi, cu o productivitate mai mare, îmbunătățindu-se indicii și fluxurile tehnologice la celelalte. Dintre realizările mai importante în metalurgia plumbului și cuprului vom semnala, printre altele, trecerea de la colectarea aurului cu plumb la colectarea lui în cupru, introducerea metodei de debismutizare a plumbului, decuprarea cenușilor de pirite prin prăjire clorurantă etc.

În sfîrșit, vom menționa dublarea capacității de prelucrare a uzinei de mercur, precum și rezultatele interesante obținute în laborator și instalații pilot cu privire la valorificarea unor metale rare, din deșeuri sau din minereuri sărace (seleniu, telur etc).

Dintre problemele mai importante din acest sector și care urmează a găsi o rezolvare în viitorul apropiat, menționăm următoarele:
— mecanizarea la maximum a operațiilor și a transporturilor în uzinele metalurgice;
— reducerea la minimum a pierderilor de metale în gaze și pulberi, prin captarea și epurarea lor în instalații moderne corespunzătoare;
— înlocuirea actualei linii de prelucrare a cuprului prin topirea directă în cuptoare cu flacără;
— introducerea metodei de distilare a zincului în retorte verticale;
— tratarea concentratelor de zinc sărace în fier pe cale umedă;
— extragerea prin cianurare a aurului și argintului din piritele aurifere sărace neprelucrabile pe cale pirometalurgică.

c) Dezvoltarea pe care a luat-o în ultimul timp industria atomică pune problema valorificării minereurilor radioactive, care reprezintă o bogăție uriașă pentru țara noastră.

În stadiul actual al tehnologiei nucleare, rolul metalurgiei este deosebit de important, deoarece costul combustibilului nuclear, de care depinde prețul energiei produse, se reduce aproape exclusiv la costul tratamentului metalurgic sau chimico-metalurgic aplicat. Calculele arată că generalizarea folosirii energiei nucleare în locul combustibilului convențional de astăzi, va fi posibilă de îndată ce prețul combustibilului nuclear se va reduce la jumătate din cel actual. Pentru viitor, scăderea prețului de cost al combustibilului nuclear (uraniu sau thoriu) este scontat a fi realizat numai grație unor noi metode, mai economice, de tratament și de separare a produselor de fisiune care vor trebui găsite.

În ceea ce privește utilizarea izotopilor radioactivi, metalurgia reprezintă un vast cîmp de aplicație. Folosirea izotopilor radioactivi reprezintă un beneficiu imediat și pot fi aplicați cu succes atît la studiul fenomenelor fizico-chimice ce guvernează procesele metalurgice din domeniul siderurgiei, metalurgiei neferoase,

metalurgiei fizice etc., cît și la studiul perfecționării proceselor tehnologice existente, putînd duce la scurtarea diferitelor faze, îmbunătățirea calității, eliminarea rebuturilor etc.

Dezvoltarea și aplicarea unui plan de cercetări nucleare trebuie să cuprindă o serie de probleme importante, dintre care citãm:

— studii privind concentrarea minereurilor și extragerea metalelor, altele decît uraniu și thoriu, dar folosite în industria atomică;

— cercetări privind separarea și concentrarea minereurilor radioactive indigene, fie ele bogate sau sărace;

— cercetări în domeniul turnării, forjării sau al sudurii, folosind aparate prevăzute cu izotopi radioactivi;

— aplicarea izotopilor radioactivi la studiul fenomenelor fizico-chimice la metale și aliaje;

— studiul modificărilor provocate de iradiere asupra proprietăților și structurii interne a metalelor.

Aplicarea unui asemenea plan de cercetări necesită, în afară de aparatură și laboratoare corespunzătoare, un personal cu o pregătire specială în domeniul atomic. Atît U.R.S.S. cît și celelalte țări în care se fac cercetări atomice, au înființat cursuri speciale pentru pregătirea teoretică și practică a personalului și este important ca și noi să pregătim la aceste școli un număr cît mai important de specialiști.

★

Din examinarea acestei fugare prezentări a realizărilor înregistrate în industria minieră și metalurgică a țării noastre, rezultă că după 1944 aceste ramuri industriale au făcut un salt deosebit de important. Pe de altă parte, ținînd seama de situația bazei de materii prime din țară noastră și perspectivele ce le oferă viitoarele cercetări de prospectare și explorare, rezultă că există premise promițătoare pentru dezvoltarea și întărirea industriei noastre miniere și metalurgice.

Atingerea acestui obiectiv a reclamat și reclamă o muncă susținută și în special intensificarea cercetărilor științifice și a lucrărilor de proiectare, precum și formarea de cadre tehnice temeinic pregătite.

Pe linia cercetărilor științifice s-a făcut, în țara noastră, un salt însemnat față de trecut, cînd ele se executau numai izolat și pe o scară restrînsă de către unele institute de învățămînt superior și cîteva uzine și întreprinderi mai mari. Azi cercetările științifice se efectuează de către institutele Academiei, institutele departamentale, institutele de învățămînt superior și într-o serie de uzine — instituții în care activează pe linia de cercetare un personal numeros și bine pregătit.

Cu toate aceste importante realizări, mai persistă încă, în domeniul cercetărilor, o serie de deficiențe care trebuie lichidate, pentru ca dezvoltarea viitoare a industriei noastre miniere și metalurgice să se sprijine cît mai solid pe o documentare și cercetare științifică temeinică. Astfel, din analiza activității de cercetare de pînă acum, s-a putut constata că a lipsit un plan rațional și complet al problemelor de cercetare, care să fi fost coordonat cu nevoile reale imediate și cu cele de perspectivă, ale industriei miniere și metalurgice. Nu s-a făcut o diferențiere precisă între problemele atacate de Academie sau cele atacate de institutele departamentale și s-a neglijat, aproape complet, rezolvarea în cadrul întreprinderilor a problemelor privind necesitățile imediate ale uzinelor, trecîndu-le și pe acestea în sarcina institutelor de cercetări. De asemenea — și considerăm aceasta cea mai importantă lipsă — desfășurarea normală a muncii de cercetare a fost îngreunată în toate

cazurile, atît de lipsa de localuri corespunzătoare, cît şi de insuficienta dotare a institutelor cu aparatură şi instalaţii moderne.

Avînd în vedere că rezolvarea marilor sarcini prevăzute în cel de al doilea plan cincinal impune intensificarea cercetărilor ştiinţifice şi ridicarea lor la nivelul cel mai înalt, considerăm necesară revizuirea modului de organizare a cercetărilor, dotarea institutelor cu localuri corespunzătoare şi cu cele mai moderne aparate şi instalaţii. De asemenea, problema personalului ştiinţific şi problema materialului documentar trebuie să constituie preocuparea principală a conducătorilor şi rezolvarea ei optimă nu trebuie să întîmpine nici o dificultate.

Pe linia de proiectare s-a făcut un mare progres, institutele Ministerului Metalurgiei şi cele ale Ministerului Industriei de Cărbuni elaborînd azi aproape integral proiectele ce privesc necesităţile sectorului minier şi metalurgic. Numărul mare şi importanţa deosebită a viitoarelor uzine, instalaţii şi mine ce vor trebui realizate în noul plan cincinal, reclamă însă o revizuire a metodologiei de proiectare, care va trebui axată pe introducerea tehnicii noi şi ieftinirea sensibilă a noilor unităţi industriale.

În sfîrşit, vom menţiona realizările în ceea ce priveşte formarea cadrelor tehnice de toate gradele, notînd pentru exemplificare, faptul că numărul inginerilor minieri, geologi şi metalurgi ce absolvă azi institutele de învăţămînt superior de specialitate este de circa 10 ori mai mare decît numărul absolvenţilor facultăţilor de mine şi metalurgie ale fostelor şcoli politehnice.

Progresele impresionante ale ştiinţei pe de o parte şi, pe de altă parte, intensificarea industrializării ţării noastre, cer însă o reexaminare atentă a organizării diferitelor forme de învăţămînt, în special a învăţămîntului superior minier şi metalurgic, pentru a se forma cadre cu o cultură politehnică şi cu o înaltă pregătire ştiinţifică şi tehnică, capabile să facă faţă noilor sarcini şi importantelor probleme ce se pun tehnicii şi industriei noastre în viitorul apropiat, şi care va contribui la ridicarea economică a ţării şi la realizarea aspiraţiilor oamenilor muncii către o viaţă mai bună şi paşnică.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

METALURGIE FIZICĂ

STUDIU ASUPRA FACTORILOR CARE ÎNFLUENŢEAZĂ MĂRIMEA GRĂUNTELUI ÎN ALIAJE DE MAGNEZIU ÎN VEDEREA OBŢINERII UNUI GRĂUNTE FIN

DE

GEORGETA DAN şi AURELIA PROTOPOPESCU

S-a observat de multă vreme că materiale metalice de compoziţie chimică identică şi în aceeaşi stare de prelucrare — turnate, tratate termic sau prelucrate prin deformare mecanică — pot să prezinte proprietăţi foarte diferite.

Aceste proprietăţi sînt determinate de un element constitutiv mai mare decît atomul sau decît celula elementară cristalină şi anume de faptul că metalele sînt formate din grăunţi cristalini care formează împreună o masă compactă. Proprietăţile mecanice ale metalelor sînt legate de grăuntele cristalin şi sînt influenţate de mărimea şi orientarea sa. Materialele metalice sînt pe de o parte cea mai importantă clasă dintre materialele de construcţie, tocmai datorită proprietăţilor lor mecanice. Deci, mărimea de grăunte, de care depind aceste proprietăţi, este un factor de importanţă tehnică considerabilă.

Înţelesul termenului — mărime de grăunte — este evident. Un grăunte este un corp cu trei dimensiuni; o secţiune plană prin grăunte, aşa cum se poate observa în microfotografii, prezintă numai două dimensiuni; totuşi, în mod indirect, dacă numărul de grăunţi prezenţi este suficient de mare pentru a permite o distribuţie statistică, secţiunea ne informează şi asupra dimensiunii care lipseşte.

Deoarece o măsurare directă este imposibilă, s-au dezvoltat diverse metode pentru aprecierea şi exprimarea cantitativă a mărimii grăunţilor. Cele mai exacte metode utilizează microscopul. Diametrul, numărul sau suprafaţa poligoanelor observate la microscop sînt măsurate şi mărimea de grăunte este exprimată ca diametru mediu, număr de grăunţi pe unitate de suprafaţă, suprafaţă medie a grăuntelui sau mai rar volum mediu al grăuntelui. Unii cercetători [9] au discutat pe larg erorile care intervin cînd se utilizează o secţiune plană pentru a aprecia un volum. Ei au arătat clar că tendinţa este de a subestima adevărata mărime de grăunte din cauza naturii măsurătorii.

Măsura în care mărimea de grăunte este legată de proprietăţile mecanice depinde desigur de natura aliajului, dar independent de natura aliajului, nişte caracteristici mecanice superioare corespund unei structuri cristaline fine.

Apariţia unei structuri cristaline grosolane şi metodele de luptă împotriva ei este una dintre problemele cele mai serioase ale turnătoriilor.

Preocuparea aceasta este generală, iar procedeele întrebuinţate depind de natura aliajului. În prezent, de exemplu, una dintre catacteristicile oţelurilor indicată de uzinele metalurgice producătoare, este şi mărimea grăuntelui: în domeniile aliajelor uşoare şi foarte uşoare, obţinerea unui grăunte fin constituie o grijă permanentă.

O structură grosolană se poate forma:

a) La turnare, grăuntele final al metalului (aliajului) este determinat — după T a m m a n n — de doi factori, unul, viteza de formare a centrelor de cristalizare (viteza de germinare), celălalt viteza de creştere a cristalelor. Ori de cîte ori ultima este factorul predominant, înseamnă că există relativ puţine centre de cristalizare, dar ele cresc repede, formînd grăunţi mari şi metalul solidificat care rezultă are o structură grosolană.

b) După tratamentele termice ale materialelor metalice deformate sau turnate, datorită ecruisajului, tensiunilor interne sau supraîncălzirii. În acest proces se formează o generaţie nouă de cristale, din nişte cristale preexistente — prin recristalizare — denumire care leagă acest fenomen de prototipul său, formarea cristalelor primare dintr-o topitură.

Nu există pînă în prezent un punct de vedere unitar în privinţa aprecierii influenţei structurii grosolane asupra proprietăţilor şi comportării materialului turnat [11].

În structura de turnare a unui aliaj se poate observa o microsegregaţie dendritică, fie în interiorul unei soluţii solide, fie prin separarea unei faze intermediare, fie prin ambele aspecte împreună; în cazul cînd există o fază intermediară — care în general apare asociată cu alta într-un eutectic — eutecticul este distribuit în jurul ramurilor dendritice, dînd astfel un aspect de celule sau subgrăunţi înconjuraţi cu învelişuri eutectice [2].

Proprietăţile mecanice sînt influenţate de ambele aspecte: grăuntele cristalin cu orientare unică şi celula delimitată de straturi subţiri de eutectice; grăuntele şi subgrăuntele nu sînt însă legaţi printr-o corespondenţă biunivocă unul de celălalt [6] şi [3], întrucît un grăunte grosolan poate avea o structură cu ramificaţii fine şi cu elemente dendritice mici, iar un grăunte fin, dimpotrivă, poate avea o structură interioară grosolană.

Este un fapt bine cunoscut că aliajele de magneziu turnate sînt susceptibile de a prezenta o structură grosolană.

Mărunţirea structurii în cazul aliajelor ultra-uşoare se efectuează în general în turnătorii, prin supraîncălzirea băii metalice la sfîrşitul elaborării şi înainte de turnare la temperaturi de ordinul a 900° C [10]. Aceasta contrazice regula generală după care supraîncălzirea unui metal lichid înainte de turnare produce o structură cu grăunte grosolan, întrucît toate centrele de cristalizare potenţiale sînt dizolvate în lichid; în afară de aceasta, supraîncălzirea este în general nedorită din cauza dizolvării de gaze şi deci a unei porozităţi, care rezultă în materialul solidificat.

Totuşi, aliajele de magneziu, în special magneziu cu aluminiu, încălzite cu cîteva sute de grade deasupra temperaturii lor de topire şi apoi răcite la temperatura justă de turnare, prezintă un grăunte cristalin mult mai fin decît dacă ar fi fost numai topite şi imediat turnate. Magneziul pur însă şi aliajele de magneziu numai cu mangan nu prezintă o mărunţire a structurii prin supraîncălzire [11].

Procesul supraîncălzirii cere un timp destul de lung, consum de combustibil suplimentar şi în plus scurtează serios viaţa creuzetelor de fier întrebuinţate.

De aceea, actualmente există două tendințe: prima constă într-o scădere a temperaturii de supraîncălzire, compensînd în parte efectul prin durate mai mari la temperaturi mai joase, iar a doua caută multiplicarea centrelor de cristalizare și deci obținerea unei structuri fine, introducînd carbon născînd în baia metalică prin intermediul unei combinații — solid sau gaz — care prin descompunere este capabilă să-l elibereze.

Mecanismul care ar explica mărunțirea structurii prin aceste două feluri de tratamente nu a fost însă stabilit; totuși, diverși cercetători [1] și [7] au arătat că la ambele procedee se introduc în aliajul topit substanțe care formează particule primare capabile să germineze cristale de soluție solidă bogată în magneziu. Există dovezi experimentale în sprijinul acestei idei. Astfel, unii cercetători [1] au găsit că în absența supraîncălzirii, topituri din aceste aliaje se subrăcesc cu circa 1°C înainte de a începe solidificarea, pe cînd topituri supraîncălzite, prezintă o subrăcire mult mai mică. Totuși, identitatea substanțelor care joacă rol de centre de cristalizare nu a fost încă stabilită.

În lucrarea de față s-a căutat să se determine mărimea grăunților și a subgrăunților, atunci cînd diverșii factori care-i pot influența variază; experiențele s-au încadrat în cele două căi indicate în literatură, prin care se poate obține un grăunte fin.

Aliajul pe care s-au făcut determinările este un aliaj de turnătorie, normalizat în literatura sovietică sub denumirea de Мл 6 [8], cu următoarea compoziție chimică (după GOST 2 856—45).

Aliajul	Sistem	Al %	Zn %	Mn %
Мл 6	Mg—Al—Zn	9—11	pînă la 2	0,1—0,5

Aliajul poate fi folosit pentru diverse piese turnate în nisip sau forme metalice și își poate îmbunătăți proprietățile prin tratament termic.

Proprietățile fizice, tehnologice, regimurile de tratament termic și proprietățile mecanice ale aliajului sînt date în tablourile nr. 1, 2, 3 și 4 [8].

Tabloul nr. 1

Proprietățile fizice al aliajului Мл 6 *)

Proprietate	Unitate de măsură	Valoare
Greutate specifică (la 20°C)		
a) turnări în nisip	g/cm³	1,82
b) turnări în formă metalică	g/cm³	1,83
Contracție liniară	%	1,1—1,2
Conductibilitate electrică (la 20°C) . . .	10^4 . ohm^{-1}.cm^{-1}	6,8
Rezistivitate electrică (la 20°C)	10^{-6}.ohm.cm	16
Conductibilitate termică (100—300°C) .	cal/cm.s.grad	0,18
Coeficient de dilatare liniară (20—100°C)	—	10^{-6}.26,1
Căldură specifică (20—100°C)	cal/g. grad.	0,25
Căldură latentă de topire	cal/g	70

*) Date valabile pentru aliajul cu 1% Zn.

Tabloul nr. 2

Proprietăţi tehnologice ale aliajului Мл 6

Temperatură °C		Interval °C		Fragilitate la cald (după lăţimea inelului)	Fluiditate (după lungimea barei)	Temperatura minimă de topire, posibililă la tratament termic
lichidus	solidus	de solidificare	temperatura de turnare	mm	mm	°C
600 *) 600	440 415	160 185	690—800	25—30	335	410 **)

*) Cifrele de sus se referă la aliajul cu 1% Zn, iar cele de jos la aliajul cu 2% Zn.
**) Compară cu tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Regim de tratament termic pentru aliajul Мл 6

Notaţia tratamentului	Temperatura de încălzire °C	Durata ore	Răcire
T_2 recoacere	170—250	3—5	în cuptor
T_4 călire	415±5	nu mai mult decît 16	în aer
T_6 călire şi îmbătrînire	415±5	nu mai mult decît 16	în aer
	175±5	16	în aer

*) La un conţinut de 1% Zn, temperatura de călire scade la 405° C.

Tabloul nr. 4

Proprietăţi mecanice ale aliajului Мл 6, condiţii minime ce se cer epruvetelor turnate separat

Starea materialului	Rezistenţa la rupere kg/mm²	Alungirea 10%	Duritatea H_B kg/mm²
Turnat	15	1,0	50,0
Tratat termic:			
— în regim T_4	21	3,0	60,0
— în regim T_6	22	1,0	65,0

Microstructura aliajului Мл 6 (fig. 1) în stare turnată, prezintă grăunţi neomogeni de soluţie solidă — grăunţi pe care se pot observa uneori macle — şi un compus intermetalic Mg_4Al_3, fază componentă a unui eutectic, dispus la limitele grăunţilor şi între ramurile segregaţiei dendritice.

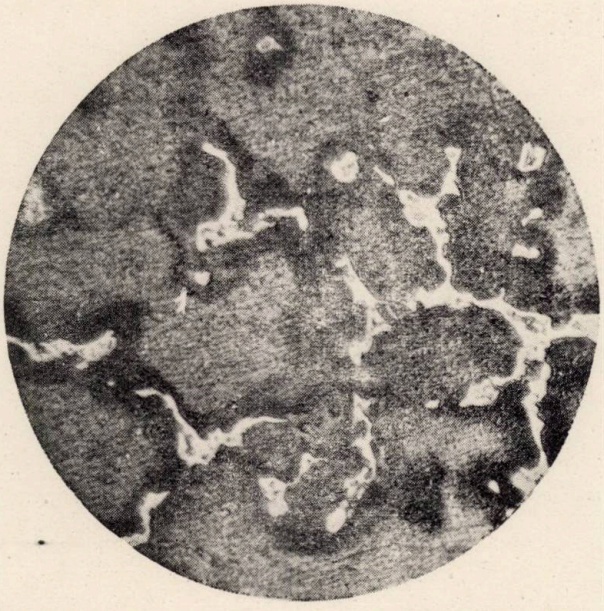


Fig. 1. — Microstructura aliajului Мл 6. Mărire 650: 1.

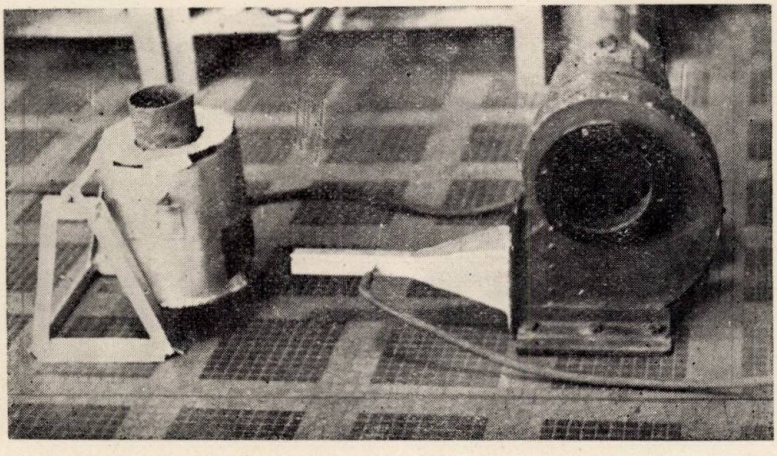


Fig. 2. — Cuptor de topire cu creuzet, încălzit cu gaz.

MATERIALE ŞI METODE ÎNTREBUINŢATE

Aliajul M л 6 a fost preparat din magneziu electrolitic (Si urme, Fe 0,016 %), iar ca materiale de aliere: aluminiu rafinat, zinc electrolitic şi prealiaje magneziu-mangan cu circa 3,5 % Mn. Prealiajul a fost preparat din acelaşi magneziu şi clorură de mangan p.a.

Analizele aliajelor întrebuinţate sînt date în tabloul nr. 5.

Deoarece în procesul de topire, aliere, tratare cu flux, supraîncălzire, turnare, pot interveni practic o serie de variabile greu de controlat, este probabil că o şarjă nu poate fi reprodusă întocmai. Aceste deviaţii accidentale pot avea un efect important asupra mărimii grăuntelui şi de aceea nu s-au preparat şarje care să fie tratate şi să fie comparate între ele, ci s-au elaborat şarje de circa 2 kg, care s-au turnat în forme conice de 50 g; din acestea s-au luat porţiuni cărora li s-au aplicat tratamente diferite.

Tabloul nr. 5

Compoziţiile chimice ale aliajelor M л 6 întrebuinţate

Nr.	Al %	Zn %	Mn %
1	9,08	1,22	0,04
2	9,86	1,44	0,45
3	10,09	1,22	0,40
4	9,97	1,39	0,33
5	9,77	1,39	0,33
6	9,13	1,39	0,35

Elaborarea aliajelor s-a făcut într-un cuptor încălzit cu gaz metan şi prevăzut cu un creuzet de oţel (fig. 2).

Cuptorul a fost astfel construit încît produsele de ardere să nu vină în contact cu topitura: el permite topirea unei încărcături de 200 g aliaj de magneziu în 10 minute şi elaborarea a 2 kg aliaj M л 6 în 30 de minute; de asemenea, permite o foarte uşoară şi rapidă reglare a temperaturii.

Experimentările au fost făcute pe probe de 50 g topite în creuzete de grafit şi încălzite în cuptor electric sau cu gaz şi pe probe de circa 200 g topite în aceeaşi instalaţie, în care au fost preparate şarjele mari de 2 kg.

Inoculările cu gaz s-au făcut barbotînd gazul — în prealabil trecut printr-un vas spălător cu acid sulfuric şi printr-un fluometru pentru măsurarea debitului — printr-o ţeavă de oţel moale, lungă de circa 1 m şi cu un diametru interior de 10 mm.

Fiecărei porţiuni de 2 kg i s-a făcut analiza chimică.

Topirile au fost executate sub flux preparat din clorură de potasiu p.a. şi clorură de magneziu.

Greutatea la prepararea fluxului a constat în deshidratarea clorurii de magneziu — întrucît nu am putut dispune de clorură anhidră. Clorura de magneziu obţinută prin cristalizarea saramurii conţine 6 molecule de apă; deshidratarea se face uşor prin încălzire, pînă la două molecule de apă; ultimele două molecule sînt însă mult mai greu de eliminat.

Deshidratarea clorurii $MgCl_2 . 2H_2O$ nu se poate face prin simplă încălzire la aer, căci are loc o descompunere parţială a sării, cu formare de magnezie şi degajare de acid clorhidric (1) şi (2). Pentru a împiedica această reacţie — la deshidratarea clorurii de magneziu întrebuinţată la electroliza ignee — ultima fază a deshidratării se face de obicei în prezenţa clorurii de amoniu care se disociază, degajă acid clorhidric şi deplasează echilibrul reacţiei de descompunere a clorurii de magneziu către clorura de magneziu. S-a utilizat la prepararea fluxului aceeaşi metodă:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl \quad (1)$$

$$Mg(OH)Cl \rightleftarrows MgO + HCl \quad (2)$$

Fluxul s-a preparat în felul următor: saramura de clorură de magneziu a fost concentrată prin încălzire pînă la 180 — 185°C. Prin turnare s-a obţinut $MgCl_2.2H_2O$.

Aceasta din urmă, măcinată fin, a fost amestecată intim prin mojarare cu clorura de potasiu şi cu clorură de amoniu 25 % din greutatea $MgCl_2 \cdot 2H_2O$.

Amestecul de 60 % $MgCl_2$ şi 40 % KCl — cu NH_4Cl corespunzătoare — a fost încălzit treptat pînă la dispariţia produselor de descompunere ale clorurii de amoniu, apoi topit (circa 700°C), turnat ca baghete şi păstrat în borcane ermetic închise.

Fluxul este perfect fluid cînd este topit şi acoperă cu un strat continuu de jur împrejur topitura de magneziu atunci cînd este adăugat în proporţie de circa 10 % în greutate.

Probele au fost turnate într-o formă metalică tronconică, cu baza mare jos, preîncălzită la circa 100°C. Dimensiunile produsului turnat sînt ∅ 30, 40/100 mm, iar luarea probelor pentru examen microscopic s-a făcut aşa cum se vedere în figura 3.

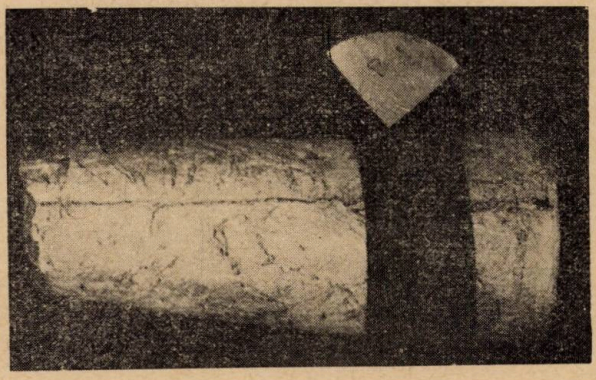


Fig. 3.—Luarea probei pentru cercetarea microscopică.
Redus 1:2.

Temperaturile topiturilor au fost determinate cu un termocuplu baston cromel-alumel etalonat în °C, în care firele intră direct în topitură, contactul realizîndu-se prin topitura metalică.

Grăuntele a fost estimat pentru subgrăunte prin comparare cu scara oţelurilor la mărire 100 şi pentru grăunte prin numărătoare.

Rezultatele au fost exprimate în mod unitar, diametrul mediu al grăuntelui în mm, utilizînd tabele de transformări.

Pentru determinarea mărimii de grăunte prin numărare, pe o secţiune proiectată de suprafaţă cunoscută, 5 000 mm^2 sau 78,9 mm diametru, s-au numărat toţi grăunţii întregi şi s-au adăugat jumătate din cei intersectaţi de marginile suprafeţei.

Cunoscînd mărirea imaginii proiectate, s-a determinat numărul de grăunţi pe mm^2 [5].

Grăunţii aliajului turnat prezentînd segregaţii dendritice, limitele sînt greu de recunoscut. După tratamentul de punere în soluţie, urmat de răcire în aer, limitele grăunţelor apar net. Pentru aceasta, practica obişnuită este de a număra grăunţii, numai după punere completă în soluţie [2]; s-a adoptat această metodă în lucrarea de faţă.

ÎNCERCĂRI ȘI REZULTATE

În scopul obținerii unor proprietăți mecanice superioare, care sînt asociate cu un grăunte fin este interesant să se analizeze factorii care pot să influențeze grăuntele final. Factorii aceștia sînt: temperatura de turnare; condițiile determinate de forma de turnare (temperatură, material, tip); condițiile mecanice (turbulența datorită turnării sau degajării de gaze, vibrațiile formei, tensiunile superficiale ale fazelor solide și lichide prezente în cursul solidificării); factori dependenți de compoziția aliajului (viscozitatea, energia de cristalizare, căldura latentă de topire, intervalul de solidificare) și mersul topirii care poate determina prezența centrelor de cristalizare [2].

Din acești factori ultimii doi sînt cei care au fost analizați.

Încercările constau din trei grupe de probe.

1. Într-o primă grupă s-au variat conținuturile procentuale de Zn, Al, Mn de la 0 pînă la conținutul corepunzător aliajului МЛ 6, măsurîndu-se mărimea de grăunte.

2. A doua grupă de experiențe cuprinde încercări făcute pe aliajul standardizat МЛ 6, în scopul determinării mărimii de grăunte la diverse cicluri de supraîncălziri.

3. A treia grupă de experiențe se referă la topiri cu inoculare de carbon, cu sau fără supraîncălzire. Inocularea cu carbon s-a executat prin barbotare cu gaze: gaz metan și aragaz (amestec de butan și propan cu preponderența butanului) în aliajul topit.

1. Compoziția chimică

Aliajul ales pentru determinări (МЛ 6) face parte din sistemul Mg-Zn-Al (Mn); în limitele aliajelor uzuale s-au variat componenții cîte doi și trei pentru a se urmări influența compoziției chimice asupra mărimii de grăunte.

Probele de 50 g au fost topite și aliate în creuzet de grafit și în cuptor de gaz la 700°C.

Încercările făcute sînt indicate în tabloul nr. 6.

Cînd magneziul pur se solidifică, se formează cristale mari în general columnare. Structura de turnare a magneziului se poate observa în microfotografia din figura 4. Se observă grăunții bine conturați și coloraţi diferit, puternic maclați. Prin adaosuri de mangan pînă la 3,5 % nu se schimbă prea mult caracterul columnar, grosolan și maclat. În figura 5 se poate observa microfotografia unui aliaj cu 0,1 % Mn. Adaosul de zinc (pînă la 2 %) are o slabă influență asupra grăuntelui.

Figurile 6 și 7 reprezintă microfotografiile unor aliaje magneziu-zinc cu circa 1 % magneziu și 2 % zinc. Se observă un grăunte micșorat.

Adaosuri de aluminiu însă au ca efect obținerea unei piese turnate cu grăunți echiacși relativ mici. Efectul de micșorare se poate observa clar atît pentru grăunte (pus în evidență după tratamentul de punere în soluție) cît și pentru subgrăunte și este cu atît mai pronunțat, cu cît cantitatea de aluminiu este mai mare, cel puțin în intervalul cercetat, pînă la 13 % aluminiu. Structurile aliajelor cu 6,97 și 13 % aluminiu se pot observa în microfotografiile din figurile 8 și 9. Figura 10 reprezintă la mărire puternică, structura aliajului cu 7 % aluminiu; se observă clar neomogenitatea soluției solide și distribuția în eutectic a fazei intermediare Al_3Mg_2.

În diagrama din figura 11 se poate observa creșterea cvasi-liniară a durității sub influența adaosurilor de aluminiu și zinc.

Tabloul nr. 6

Determinări referitoare la compoziţia chimică

Nr.	Compoziţia chimică %	Mărimea de grăunte Diametrul mediu mm			Duritate 500/31/10 H_B kg/mm²	Observaţii
		subgrăunte turnat	grăunte turnat	granulaţie după tratament de punere în soluţie		
1	Magneziu lingou .	—	0,50	—	31	
2	Aluminiu 2,21 Magneziu rest . .	—	—	—	42,7	
3	Aluminiu 3,20 Magneziu rest . .	—	—	—	46,1	
4	Aluminiu 5,10 Magneziu rest . .	—	—	—	50,3	
5	Aluminiu 5,10 Magneziu rest . .	0,091	—	0,35	54	
6	Aluminiu 10,7 Magneziu rest . .	0,044	—	0,25	56,1	
7	Aluminiu 13,0 Magneziu rest . .	0,038	—	0,20	69,1	
8	Zinc 0,90 Magneziu rest . .	—	0,30	—	38,3	
9	Zinc 2,21 Magneziu rest . .	—	0,22	—	40,2	
10	Mangan 0,12 Magneziu rest . .	—	0,35	—	48,9	
11	Mangan 3,5 Magneziu rest . .	—	—	—	36,4	
12	Aluminiu 10,7 Mangan 0,12 Mangeziu rest . .	0,038	—	—	63,3	
13	Zinc 1,30 Mangan 0,10% Magneziu rest . .	—	0,23	—	42	
14	Aluminiu 10,66 Zinc 1,44 Magneziu rest . .	0,032	—	—	64,6	
15	Aluminiu 9,86 Zinc 1,44 Mangan 0,45 Magneziu rest . .	0,044	—	0,25	63	

2. Supraîncălzirea

Mărimea de grăunte a unei topituri din aliaj de magneziu este sensibilă la gradul de supraîncălzire. În aliajul M л 6 efectul unei supraîncălziri pînă la circa 350°C deasupra temperaturii de sfîrşit de topire produce un grăunte mai fin la turnare decît dacă nu s-ar fi făcut supraîncălzirea. Tabloul nr. 7 arată efectul supraîncălzirii la diverse temperaturi asupra mărimii grăuntelui şi subgrăuntelui aliajului M л 6. Grăuntele a fost determinat, aşa cum s-a menţionat mai sus, pe probe de aliaj cărora li s-a aplicat tratamentul de punere în soluţie; pentru aceasta toate probele au fost supuse unui ciclu care a constat dintr-o încălzire de patru ore la 175°C (pentru a

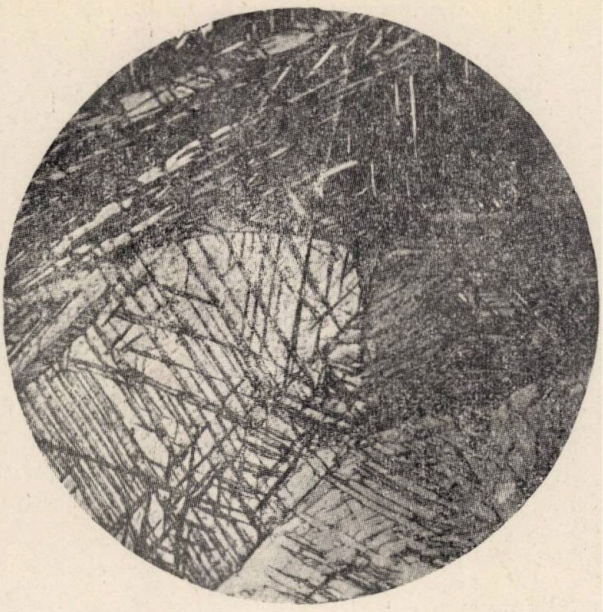


Fig. 4.— Microstructura magneziului turnat. Mărire 100:1.

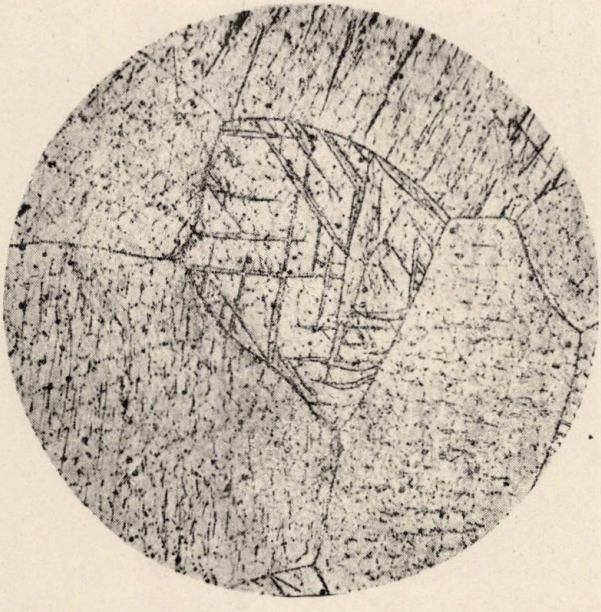


Fig. 5. — Microstructura unui aliaj de magneziu cu 0,1 % mangan turnat. Mărire 100:1.

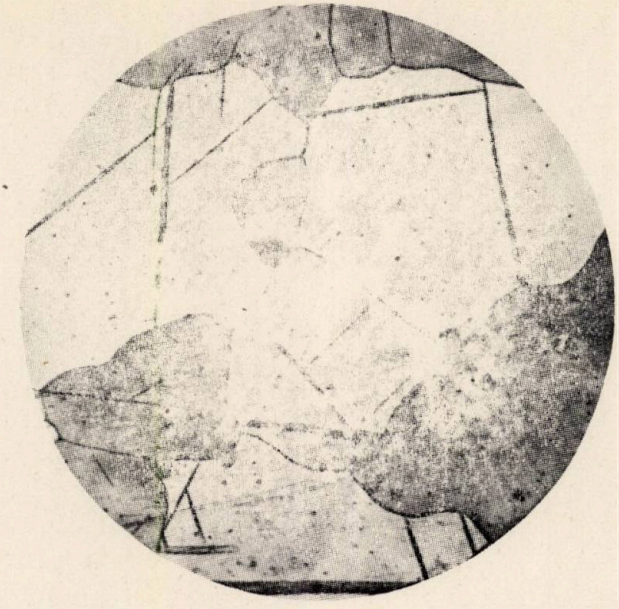


Fig. 6. — Microstructura unui aliaj de magneziu cu 0,90 % zinc turnat. Mărire 100:1.

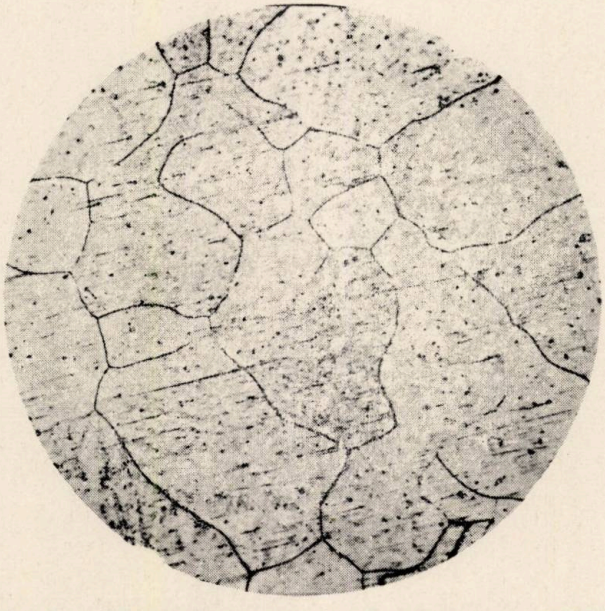


Fig. 7. — Microstructura unui aliaj de magneziu cu 2,21 % zinc turnat. Mărire 100:1.

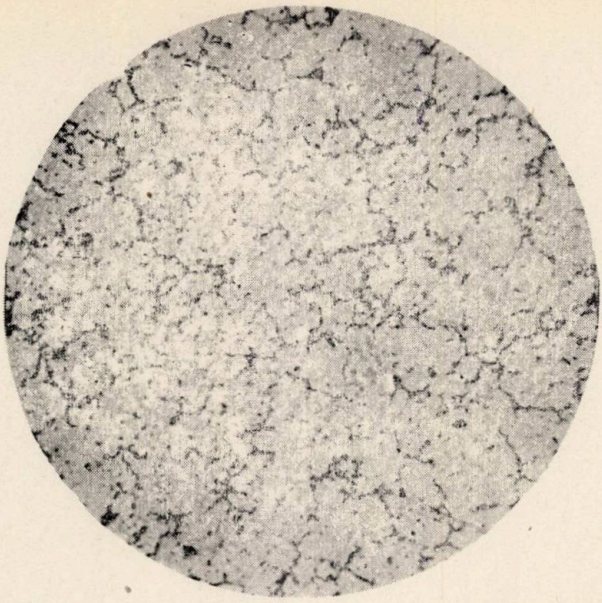


Fig. 8. — Microstructura unui aliaj de magneziu cu 6,97% aluminiu turnat. Mărire 100:1.

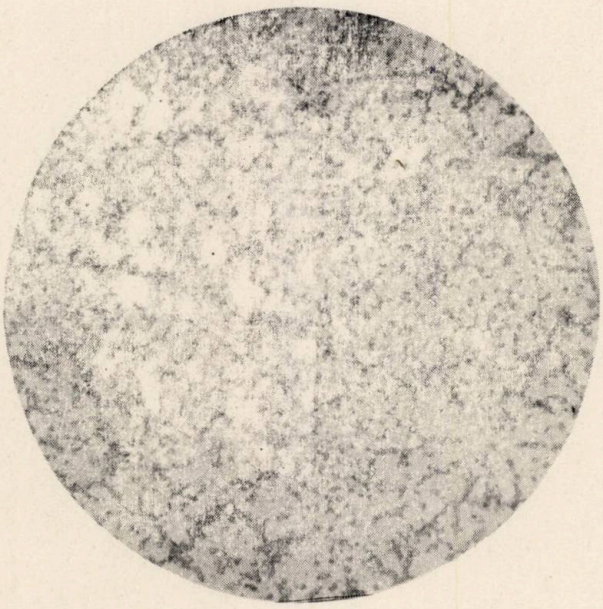


Fig. 9. — Microstructura unui aliaj de magneziu cu 13% aluminiu turnat. Mărire 100:1.

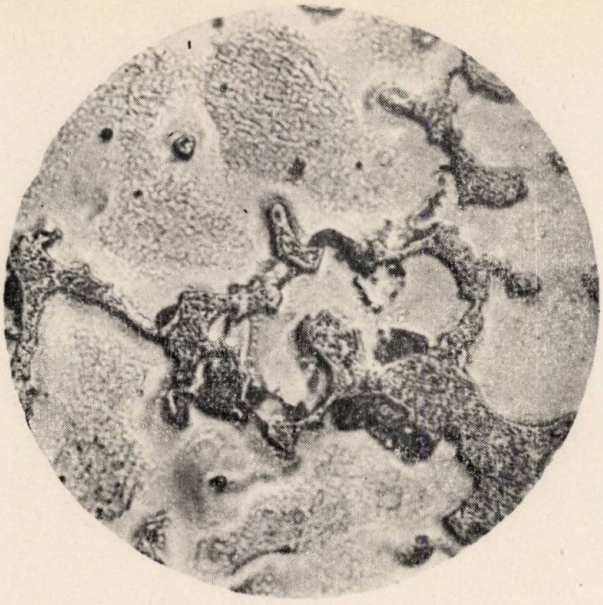


Fig. 10. — Microstructura aliajului din figura 8.
Mărire 1000:1.

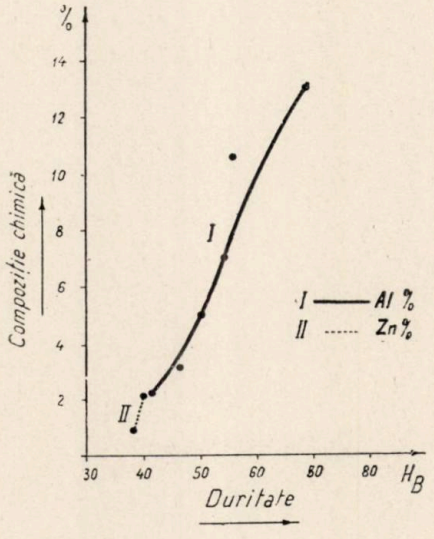


Fig. 11. — Variația durității în funcție de compoziție.

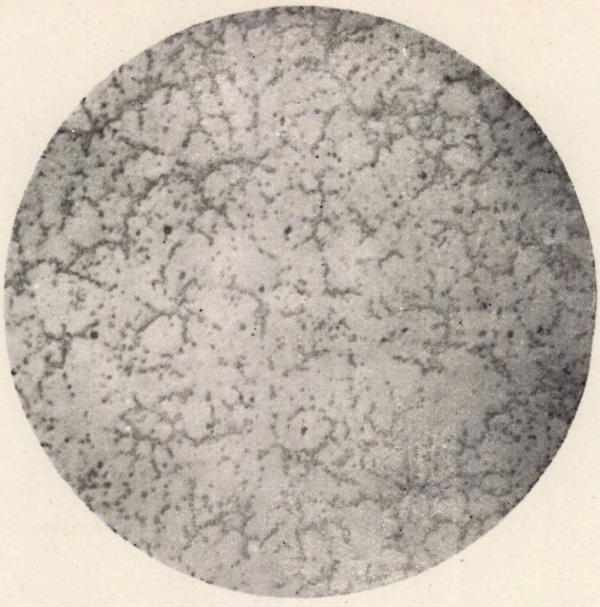


Fig. 12. — Structura aliajului Мл6 turnat.
Mărire 100:1.

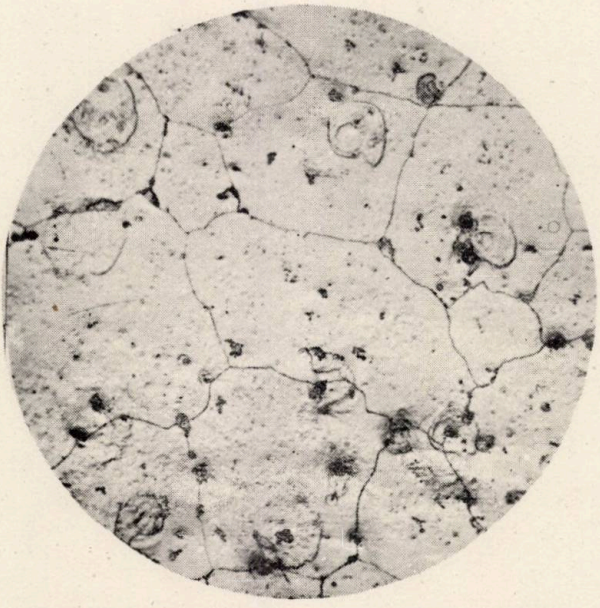


Fig. 13. — Structura aliajului М л 6 turnat şi tratat termic pentru punere în soluţie. Mărire 100:1.

evita un început de topire la 415°C datorit neomogenității) și 16 ore la 415°C, urmată de răcire în aer.

În figurile 12 și 13 se pot observa structurile aliajului Мл 6 turnat și tratat pentru punere în soluție.

Încercările de supraîncălzire s-au făcut pe porțiuni de circa 50 g aliaj preparat în prealabil (nr. 1 din tabloul nr. 1), topite în cuptorul cu creuzet cu gaz, supraîncălzite în cuptor electric și răcite pînă la temperatura de turnare în aer. Creuzetul în care s-au efectuat încercările a fost un creuzet de grafit. Pentru a delimita influența materialului din care este confecționat creuzetul, s-au refăcut încercări de supraîncălzire și în creuzet de oțel (nr. 11 și 12 din tabloul nr. 7).

Pentru a observa dacă efectul supraîncălzirii se menține la retopire, s-au făcut două retopiri din material supraîncălzit, probe care au fost turnate fără supraîncălzire (nr. 14 și 15 din tabloul nr. 7).

Tabloul nr. 7

Determinări referitoare la ciclurile de supraîncălziri aplicate aliajului Мл 6 *)

Nr.	Compoziția chimică	Temperatura de supraîncălzire °C	Durata de menținere la acea temperatură min	Durata de menținere la temperatura de turnare min	Mărimea de grăunte Diametrul mediu mm		Observații
					sub-grăunte turnat	grăunte după tratamentul de punere în soluție	
1	nr. 1 din tabloul nr. 5	750	0	0	0,044	0,30	
2	» »	850	5	0	0,038	0,25	
3	» »	850	10	0	0,038	0,20	
4	» »	850	15	0	0,032	0,18	
5	» »	950	5	0	0,038	0,15	
6	» »	950	10	0	0,032	0,091	
7	» »	950	15	0	0,032	0,090	
8	» »	1 050	5	0	0,022	0,102	
9	» »	1 050	8	0	0,027	0,121	
10	» »	1 050	10	0	0,053	0,14	
11	nr. 6 din tabloul nr. 5	950	10	0	0,032	0,102	Creuzet de oțel
12	» »	1 050	5	0	0,032	0,104	Creuzet de oțel
13	» »	950	10	40	0,044	0,25	
14	» »	750	0	0	0,032	0,14	Material retopit tratat în prealabil cf. pt. 6 din acest tablou
15	» »	750	0	0	0,038	0,12	idem

*) Temperatura de turnare a fost de circa 700° C.

În aceste determinări forma de turnare și temperatura ei au fost menținute constante.

Diagramele din figura 14 (influența temperaturii de supraîncălzire asupra mărimii de grăunte) și din figura 15 (influența duratei de supraîncălzire asupra

mărimii de grăunte) arată clar că supraîncălzirea are un efect definit asupra mărimii de grăunte a aliajului M л 6. Pentru acest aliaj şi în condiţiile în care au fost conduse experienţele, rezultă că la temperaturi de supraîncălzire mai scăzute, 850°C, durata

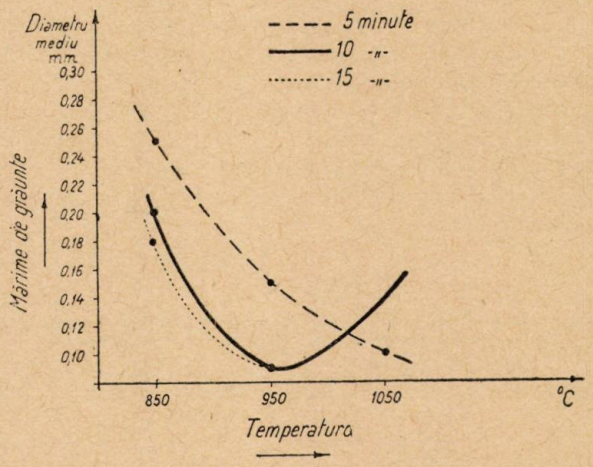


Fig. 14. — Influenţa temperaturii de supraîncălzire asupra mărimii de grăunte.

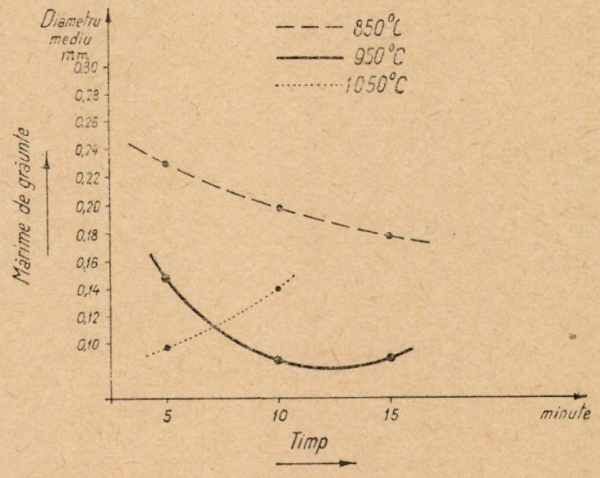


Fig. 15. — Influenţa duratei de supraîncălzire asupra mărimii de grăunte.

are un efect pozitiv asupra mărimii de grăunte, la temperaturi superioare 950°C un grăunte fin se obţine mai repede, iar la temperaturi înalte 1 050°C grăuntele fin care se obţine la o durată foarte mică, devine mai grosolan la o prelungire de supraîncălzire; experienţele de la nr. 9 şi 10 (tabloul nr. 7) confirmă acest lucru.

Grăuntele cel mai fin a fost obținut printr-o supraîncălzire de 10—15 minute la 950°C.

În ceea ce privește subgrăuntele din experiențele efectuate, rezultă că pentru aliajul considerat, mărimea sa variază între limite strînse și în general în același sens cu grăuntele.

Efectul de mărunțire al structurii nu persistă, dacă aliajul — răcit la temperatura de turnare — este menținut o perioadă de timp mai lungă la acea temperatură (nr. 13 din tabloul nr. 7).

Tratamente de supraîncălzire efectuate în creuzet de grafit și oțel au dat rezultate asemănătoare (nr. 6 și 11, respectiv 8 și 12, din tabloul nr. 7).

Prin simplă retopire la 750°C a aliajului tratat prin supraîncălzire în prealabil, grăuntele s-a păstrat aproape tot atît de fin (nr. 14 și 15 din tabloul nr. 7).

3. Inocularea cu carbon

În această grupă de experiențe s-a inoculat carbon, barbotînd gaze bogate în carbon, în baia metalică. Gazele întrebuințate au fost gazul metan și aragazul.

În tablourile nr. 8 și 9 sînt indicate rezultatele încercărilor de inoculare cu gaz metan și aragaz, în care s-au variat în oarecare limite, temperatura de inoculare, durata și debitul. Încercările sînt insuficiente pentru a se trasa niște curbe din care să se poată trage concluzii complete.

Din aceste tablouri rezultă că inocularea cu aceste gaze bogate în carbon are un efect net în obținerea unei structuri fine. De asemenea, se poate observa în ambele cazuri că este necesară o anumită cantitate de gaz — la diversele temperaturi — pentru a se obține un efect mai pronunțat de mărunțire a structurii.

Din încercările în care s-a variat temperatura rezultă că o supraîncălzire — cel puțin în domeniul cercetat pînă aproape de 900°C — produce o mărunțire mai avansată decît inocularea simplă la temperaturi mai joase.

Tabloul nr. 8

Determinări referitoare la inoculare cu gaz metan *)

Nr.	Analiza chimică conform tabloului nr. 5	Temperatura de inoculare °C	Debitul gazului l/min	Durata de inoculare min	Mărimea de	
					subgrăunte turnat mm	grăunte după tratamentul de punere în soluție mm
1	nr. 2	750	4	5	0,032	0,21
2	» »	750	6,9	5	0,032	0,21
3	» »	750	10	5	0,038	0,15
4	» »	750	15	5	0,032	0,125
5	nr. 4	800	13	5	0,032	0,112
6	» »	850	13	5	0,032	0,110
7	» »	760	1,1	10	0,027	0,18
8	nr. 3	720	3,5	10	0,053	0,15
9	» »	730	6,9	10	0,044	0,15
10	» »	750	10	10	0,044	0,125
11	» »	800	1,7	10	0,032	0,15
12	» »	850	10,5	10	0,032	0,108
13	» »	890	3,5	10	0,027	0,122
14	» »	890	10,5	10	0,032	0,090

*) Temperatura de turnare a fost cuprinsă pentru toate probele între 650 și 700° C.

Totuşi, fără supraîncălzire, se poate obţine un efect mulţumitor de mărunţire numai prin inoculare.

Pentru subgrăunte nu se poate stabili — din experienţele efectuate — o corelaţie între mărimea sa, mărimea grăuntelui şi condiţiile inoculării cu gaze.

În ceea ce priveşte compararea între modurile de comportare ale celor două gaze, din aceste experienţe rezultă că aragazul are un efect mai pronunţat; lucrul ar fi explicabil prin faptul că acest din urmă gaz este mai bogat în carbon decît gazul metan.

Tabloul nr. 9

Determinări referitoare la inoculări cu aragaz *)

Nr.	Analiza chimică	Temperatura de inoculare °C	Debitul gazului l/min	Mărime de	
				subgrăunte turnat mm	grăunte după tratamentul de punere în soluţie mm
1	nr. 5	750	1,7	0,032	0,15
2	» »	750	6,9	0,032	0,125
3	» »	750	10,5	0,053	0,098
4	» »	850	10,5	0,044	0,105
5	» »	890	10,5	0,044	0,084

*) Durata de inoculare a fost de 10 minute şi temperatura de turnare cuprinsă între 650 şi 700° C pentru toate experienţele.

CONCLUZII

În experienţele făcute s-au analizat unii factori care au influenţă asupra mărimii grăuntelui pentru unul din aliajele pe bază de magneziu dintre cele mai întrebuinţate М л 6 (GOST 2856—45) în scopul determinării unor metode prin care să se poată controla un grăunte fin.

1. Compoziţia chimică, aşa cum a fost analizată pentru elementele componente ale aliajului considerat, arată că numai creşterea proporţiei de aluminiu are un efect net de obţinere a unei structuri fine şi echiaxe.

2. Prin supraîncălzire se obţine, în anumite condiţii de timp şi temperatură, şi anume 950°C, 10—15 minute, o structură excepţional de fină.

3. Structura fină obţinută prin supraîncălzire se păstrează în mare măsură la o simplă retopire — dar la menţinerea mai îndelungată, de 40 de minute, la temperatură de turnare — efectul supraîncălzirii scade foarte mult.

4. Prin inoculare cu gaz metan şi aragaz la temperaturi joase se obţine un grăunte tot atît de fin ca prin supraîncălzire; efectul de mărunţire este mărit dacă se efectuează simultan cu inocularea şi supraîncălzirea.

5. Mărimea grăuntelui fin, uşor obţinută în încercările de mai sus, este de ordinul a 0,1 mm.

6. Întrucît este general admis că un grăunte fin îmbunătăţeşte rezistenţa la rupere şi rezilienţa, iar pe de altă parte micşorează durata de încălzire pentru punere în soluţie, obţinerea unui grăunte fin are o considerabilă importanţă practică în tehnica turnării aliajelor de magneziu.

Supraîncălzirea constituie o metodă care necesită timp, temperaturi ridicate, consum de materiale, astfel încît, din punct de vedere economic, dezvoltarea este frînată.

Această metodă costisitoare poate fi înlocuită prin inocularea topiturilor la temperaturi joase cu substanţe capabile să degaje carbon, obţinîndu-se efecte de mărunţire ale structurii comparabile cu cele obţinute prin supraîncălzire. Gazul metan ca şi aragazul sînt substanţe uşor de procurat la noi şi au dat rezultate bune.

Bineînţeles, că tratarea cu gaz a unor şarje mai mari va pune probleme în ceea ce priveşte o repartiţie uniformă şi un contact cît mai intim al gazului cu topitura. Din acest punct de vedere metoda poate avea unele limitări.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВЕЛИЧИНУ ЗЕРНА В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Литые магниевые сплавы имеют вообще грубую структуру.

В настоящей работе рассматривается ряд факторов, определяющих величину зерна, с целью установления оптимальных, простых и экономичных условий получения мелкозернистой структуры, так как эта структура обусловливает высокую механическую прочность и ударную вязкость, а в случае сплавов, подвергающихся тепловой обработке, требует меньшего времени нагревания для перевода в раствор.

Испытания были проведены с одним из широко используемых магниевых сплавов, стандартизованным (ГОСТ 2 856—45) под названием МЛ 6 (10% Al; 1,5% Zn; 0,5% Mn).

Результаты опытов показали влияние химического состава, хода плавки и введения веществ, способных выделять углерод, на величину зерна.

Величина зерна была определена при помощи микроскопа, отсчетом, и выражена, как средний диаметр, в мм.

Химический состав изменяли в отношении легирующих элементов, в пределах, в которых они находились в сплаве МЛ 6; из опытов следует, что марганец и цинк почти не влияют на величину зерна, в то время как алюминий обладает ярко выраженным влиянием, в сторону измельчения.

Перегрев расплава в пределах 750—1050° дает зерно тем более мелкое, чем выше температура; более длительные выдержки при разных температурах частично компенсируют действие более высоких температур. Оптимальные условия получения мелкого зерна — около 0,1 мм диаметром — соответствуют перегреву ванны при 950° в продолжении 10—15 минут.

Аналогичные результаты были получены также и путем инокуляции газ-метаном или арагазом при более низких температурах (750—800°).

Ввиду того, что, с одной стороны, перегрев требует высоких температур, затраты времени, дополнительного расхода материалов, а, с другой стороны, газ-метан, как и арагаз, являются легко доступными веществами, следует, что инокуляция этими газами представляет собой простой и экономичный способ получения мелкого зерна.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура сплава М Л 6. × 650.
Рис. 2. — Плавильная тигельная печь, нагреваемая газом.
Рис. 3. — Отбор пробы для микроскопического исследования. 1:2.
Рис. 4. — Микроструктура литого магния. ×100.
Рис. 5. — Микроструктура магниевого сплава с 0,1 % литого магния. ×100.
Рис. 6. — Микроструктура магниевого сплава с 0,90 % литого цинка. ×100.
Рис. 7. — Микроструктура магниевого сплава с 2,21 % литого цинка. ×100.
Рис. 8. — Микроструктура магниевого сплава с 6,97 % литого алюминия. ×100.
Рис. 9. — Микроструктура магниевого сплава с 13 % литого алюминия. ×100.
Рис. 10. — Микроструктура сплава, изображенного на рис. 8. ×1000.
Рис. 11. — Изменение твердости в зависимости от состава.
Рис. 12. — Строение литого сплава М л 6. ×100.
Рис. 13. — Строение литого сплава М л 6, термически обработанного для перевода в раствор. ×100.
Рис. 14. — Влияние температуры перегрева на величину зерен.
Рис. 15. — Влияние продолжительности перегрева на величину зерен.

ÉTUDE SUR LES FACTEURS QUI DÉTERMINENT LES DIMENSIONS DU GRAIN DANS LES ALLIAGES DE MAGNÉSIUM, EN VUE D'OBTENIR UN GRAIN FIN

(RÉSUMÉ)

Les alliages de magnésium coulés présentent généralement une structure grossière.

Dans le présent travail, on a analysé une série de facteurs qui déterminent les dimensions du grain, dans le but d'établir les meilleures conditions, simples et économiques, pour obtenir un grain fin, car à un grain fin correspondent des propriétés supérieures de résistance et de résilience et, dans le cas d'alliages à traitement thermique, des durées de chauffe brèves, pour la mise en solution.

Les essais ont été faits sur l'un des alliages à base de magnésium, d'usage courant, dénommé M л 6 suivant les standards soviétiques GOST 2 856—45 (10%Al; 1,5 % Zn; 0,5 % Mn).

Pour cet alliage, on a effectué des expériences qui ont fait ressortir l'influence de la composition chimique, de la marche de la fusion et de l'introduction de substances à même de faire dégager du carbone, sur les dimensions du grain.

Les dimensions du grain ont été déterminées au microscope par dénombrement et exprimées, en tant que diamètre moyen, en millimètres.

On a fait varier la composition chimique en ce qui concerne les éléments d'alliage et dans les limites dans lesquelles ceux-ci sont compris dans l'aliiage M л 6; il résulte des expériences que le manganèse et le zinc n'influencent presque pas les

dimensions du grain, alors que l'aluminium a une influence prononcée d'amenuisement.

La surchauffe de la fusion, dans les limites de 750 à 1050°, produit un grain d'autant plus fin que la température est plus élevée; les plus longues durées de maintien à des températures différentes compensent, en partie, l'effet des températures plus élevées. Les meilleures conditions pour obtenir un grain fin — d'environ 0,1 mm de diamètre — correspondent à une surchauffe du bain à 950°C pendant 10 à 15 minutes.

Mais, des résultats semblables ont également été obtenus par inoculation de gaz méthane ou de gaz butane, à des températures plus basses (750 à 800°C).

Du fait que la surchauffe implique des températures élevées, du temps, une consommation supplémentaire de matériaux, d'une part, et que, d'autre part, le gaz méthane ainsi que le gaz butane sont faciles à procurer, l'inoculation de ces gaz constitue une méthode simple et économique par laquelle on peut obtenir un grain fin.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure de l'alliage. М л 6. Gross.: 650:1.
Fig. 2. — Four de fusion à creuset, chauffé au gaz.
Fig. 3. — Prélèvement de l'échantillon destiné à l'examen microscopique. Réduction: 1:2.
Fig. 4. — Microstructure du magnésium coulé. Gross.: 100:1.
Fig. 5. — Microstructure d'un alliage de magnésium à 0,1% de manganèse coulé. Gross.: 100:1.
Fig. 6. — Microstuructre d'un alliage de magnésium à 0,90% de zinc coulé. Gross.: 100:1
Fig. 7. — Microstructure d'un alliage de magnésium à 2,21% de zinc coulé. Gross.: 100:1.
Fig. 8. — Microstructure d'un alliage de magnésium à 6,97% d'aluminium coulé. Gross.: 100:1.
Fig. 9. — Microstructure d'un alliage de magnésium à 13% d'aluminium coulé. Gross.: 100:1
Fig. 10. — Microstructure de l'alliage de la figure 8. Gross. : 1 000:1.
Fig. 11. — Variation de la dureté en fonction de la composition.
Fig. 12. — Structure de l'alliage М л 6 coulé. Gross.: 100:1.
Fig. 13. — Structure de l'alliage М л 6 coulé et traité par voie thermique pour mise en solution. Gross.: 100:1.
Fig. 14. — Influence de la température de surchauffe sur les dimensions du grain.
Fig. 15. — Influence de la durée de surchauffe sur les dimensions du grain.

BIBLIOGRAFIE

1. Achenbach. A., Nipper H. A. u. Piwowaewsky E., Giesserei, 1939, nr. 26, p. 597.
2. Carpanter H. a. Robertson M. J., *Metals.* Oxford, University Press, Londra, New York, Toronto, 1939.
3. Dobatkin V. I., *Neprerîvnoe litio i liteinie sovistva splavov.* Oboronghiz, Moscova, 1948.
4. Hultgren R., Mitchell D.W. a. York B., Aime Institute of Metals Division, 1945, nr. 161, p. 315.
5. Kehl G. L., *The Principles of Metallographic Laboratory Practice.* Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1949.
6. Livanov V. A., *Metallurghiceskie osnovî neprerîovnvo litia.* Oboronghiz, Moscova, 1945.

7. Nelson C. E., Trans. Amer. Fond. Soc., 1948, nr. 56, p. 1.
8. Portnoi K. I. i Lebedev A.A., *Magneviе splavi*. Metallurghizdat, Moscova, 1952.
9. Rutherford J. J. B., Aborn R. M., a. Bain E.K., Metalls and Alloys. 1937, nr. 8, p. 345.
10. Sarov B. M., Gudcenko P. A. i Stepanova G. M., *Trudi MATI*. Oboronghiz, Moscova, 1948, fascicula 4.
11. Voronov C. M., *Proţesi plavki magnevih splavov. Litio magnevih splavov*. Oboronghiz, Moscova, 1952.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

METALURGIE FIZICĂ

CONTRIBUŢII LA STUDIUL REZISTENŢEI LA COROZIUNE A FONTELOR CU GRAFIT NODULAR

DE

IRINA CORNEA

Fonta cu grafit nodular este unul dintre produsele metalurgice care au căpătat în ultima vreme utilizare din ce în ce mai mare. Acest fapt se explică atît prin proprietăţile sale mecanice, superioare celor ale fontelor cenuşii şi comparabile cu ale oţelurilor nealiate, precum şi tehnologiei sale de fabricaţie, relativ simplă şi necostisitoare. Dacă însuşirile sale mecanice au fost studiate într-o măsură largă, cele de natură chimică nu au fost luate aproape de loc în considerare. Explicarea acestei situaţii este destul de simplă.

Rezistenţa la coroziune a fontelor se realizează prin introducerea unor elemente de aliere Si, Cr, Ni care pasivizează fierul. Deoarece fontele cu grafit nodular nu se diferenţiază de cele cenuşii decît prin structură şi deci păstrează, cu mici variaţii aceeaşi compoziţie, s-a considerat că modul lor de a reacţiona faţă de agenţii chimici nu poate fi esenţialmente altul.

În literatura existentă nu s-au găsit decît indicaţii vagi asupra acestui aspect al proprietăţilor fontelor cu grafit nodular.

CÎTEVA CONSIDERAŢII TEORETICE ASUPRA COROZIUNII FONTELOR

Am bazat cercetările noastre pe următoarea ipoteză.

Se ştie că, în cazul coroziunii electrochimice — de exemplu în soluţii apoase de electroliţi — viteza de distrugere a aliajului depinde, între altele, şi de mărimea relativă a suprafeţelor anodice şi catodice — şi anume cu cît catozii dau suprafeţe mai mari faţă de anozi, cu atît coroziunea evoluează mai rapid. Acest lucru este valabil în special în cazul coroziunilor care funcţionează cu depolarizare cu hidrogen, deci în soluţii ale acizilor neoxidanţi. În lucrările prezentate aici, am ales soluţii neaerate de acid clorhidric a căror acţiune se încadrează în limitele expuse mai sus.

Dintre cei trei constituenţi ai fontelor cenuşii sau nodulare, ferita are potenţialul normal de electrod cel mai scăzut (—0,44 V) şi se comportă ca anod, atît faţă de cementită, cît şi faţă de grafit, care are potenţialul de electrod cel mai ridicat (+0,37 V). Avînd deci valori egale ale forţelor electromotrice pentru micropilele ce se formează într-o piesă, la contactul feritei cu un electrolit, fontele cu grafit nodular ar fi de aşteptat să reacţioneze asemănător cu cele cenuşii.

Dacă se ţine însă seama de forma şi de suprafaţa particulelor de grafit, adică a catodului principal, atunci devine verosimilă şi ipoteza că, în mediile în care coroziunea se petrece cu depolarizare cu hidrogen, se pot coroda mai repede fontele pentru care suprafeţele catodice sînt mai mari, adică fontele cenuşii. Fontele cu grafit nodular, avînd suprafeţele catodice — ale grafitului — mult mai mici decît fontele cenuşii, pentru un acelaşi volum de grafit, ar trebui să reziste mai bine atacului unei soluţii apoase de acid clorhidric. Această ultimă ipoteză, după cum se va vedea, a fost confirmată de experienţele expuse în cele ce urmează.

MODUL DE LUCRU

Lucrările pe care le-am executat au urmărit determinarea rezistenţei la coroziune, faţă de soluţii cu diferite concentraţii în acid clorhidric, a unei serii de fonte nodulare. Încercările s-au făcut în paralel şi cu fontă cenuşie pentru a exista un criteriu de comparaţie.

Probele folosite au fost o serie de epruvete, dintr-o fontă, a cărei compoziţie iniţială — înainte de modificare — a fost:

3,58% C; 1,92% Si; 0,55% Mn; 0,036% S; 0,133% P.

În urma modificării — prin adaosuri de magneziu şi a unei proporţii de 1% ferosiliciu — s-a obţinut o fontă nodulară, avînd o compoziţie chimică foarte apropiată de a fontei cenuşii iniţiale şi anume:

3,32% C; 2,60% Si; 0,59% Mn; 0,010% S; 0,101% P.

Structura acestei fonte, după turnare, a cuprins grafit nodular, ferită şi multă perlită. În urma unui tratament termic — încălzire la 850—900°C, timp de 4 ore, cu răcire lentă în cuptor, pentru descompunerea cementitei din perlită — s-a obţinut o fontă nodulară de aceeaşi compoziţie chimică, dar complet feritică.

În acest mod, am putut aprecia, prin experienţele care au urmat, influenţa structurii — şi mai precis a fazelor — asupra vitezei de coroziune.

S-a folosit şi o a doua serie de fonte cu grafit nodular, cu următoarea compoziţie:

3,30% C; 4,24% Si; 0,56% Mn; 0,072% S; 0,120% P.

După cum se vede această compoziţie diferă în mod sensibil de prima numai prin conţinutul de siliciu. Scopul acestei alegeri a fost acela de a se putea aprecia influenţa siliciului, în proporţii relativ mici, asupra comportării fontei faţă de agenţii chimici.

Această a doua varietate de fontă a fost şi ea folosită atît în stare turnată — structură ferito-perlitică — cît şi în stare recoaptă — structură cu o feritizare totală.

S-au utilizat probe în formă de disc, cu dimensiunile următoare: $\varnothing = 30{,}2$ mm; $h = 4{,}75$ mm, în care s-a practicat cîte o gaură de $\varnothing = 0{,}5$ mm. Instalaţia folosită pentru încercări a fost foarte simplă şi anume o serie de fiole Erlenmayer, astupate cu cîte un dop de plută, în care s-au practicat cîte trei orificii. Prin acestea, s-au introdus baghete de sticlă, avîndu-şi capetele de jos îndoite în aşa fel încît să se poată prinde eşantionul cu ajutorul lor. A fost necesară suspendarea, cu ajutorul sticlei, pentru a se evita contactul cu un metal, sau cu orice alt corp conducător de electricitate. În acest mod, s-a asigurat desfăşurarea întregului proces coroziv numai pe baza diferenţei de potenţial caracteristice micropilelor din fontă şi, în nici un caz, apariţiei vreunui element galvanic.

Vasele, cu capacităţi de cîte 1 500 ml, au fost umplute cu soluţii apoase de acid clorhidric, în concentraţii de 1, 3, 5 şi 10%.

În fiecare vas s-au introdus cîte trei probe, pentru a avea un control asupra rezultatelor (datele indicate în tablourile nr. 1—9 sînt întotdeauna media celor trei încercări). Aspectul instalației se vede în figura 1.

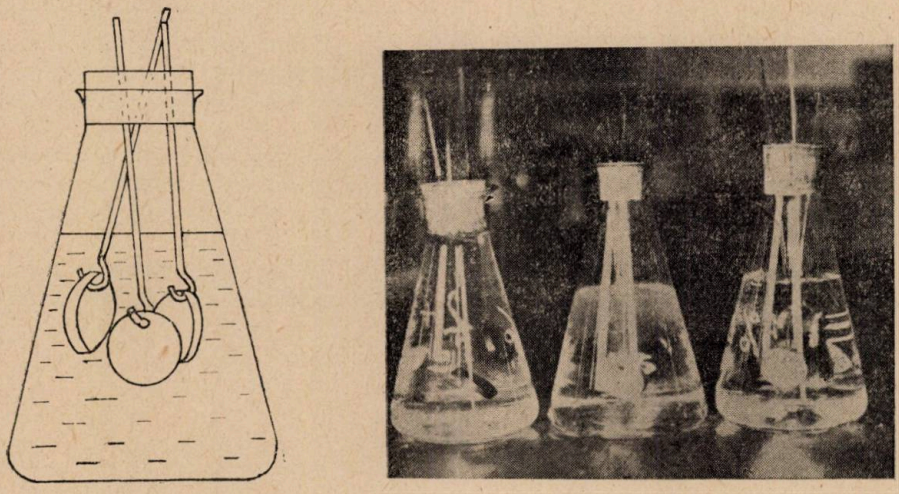


Fig. 1. — Aspectul instalației pentru încercarea rezistenței la coroziune în mediu închis.

Pentru fiecare tip de fontă în parte, s-au făcut experimentări cu variația duratelor și a concentrațiilor.

Probele din vase au fost extrase la perioade diferite de timp, lăsîndu-se unele eșantioane chiar pînă la distrugerea totală.

Pe baza unor titrări periodice, s-a apreciat timpul după care mai trebuie să se adauge acid clorhidric, pentru împrospătarea soluțiilor, care sărăcesc în agentul coroziv ce se consumă în însăși procesul de distrugere a pieselor.

De fapt, se poate vorbi cu greu de păstrarea absolută a procentului de acid inițial. Considerînd riguros această problemă, înseamnă că ne menținem doar în jurul concentrației inițiale. În același mod, se pune însă problema pentru toate încercările similare, făcute în vase închise și care duc la unele erori, tocmai din motivul arătat. Rezultatele fiind însă comparabile, se poate face de obicei abstracție de aceste erori.

MERSUL ȘI REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR

După cum s-a arătat mai sus, s-au folosit soluții de 1, 3, 5 și 10% acid clorhidric. Temperatura a fost cea a mediului ambiant din laborator (18—20°C). Eșantioanele folosite au fost de:

a) Fontă cenușie, perlito-feritică, notată cu F_c.
b) Fontă cu grafit nodular, perlito-feritică, cu 2,60% Si, notată cu F_1.
c) Aceeași fontă, feritică, în urma tratamentului termic, notată cu F_1T.
d) Fontă cu grafit nodular, perlito-feritică, cu 4,24% Si, notată cu F_2.
e) Aceeași fontă, feritică, în urma tratamentului termic, notată cu F_2T.

S-au făcut două serii de încercări. Una pe termen scurt (4 zile) și o alta pe termen mai lung — pînă la distrugere.

Fonta cenușie a fost supusă acelorași condiții ca și cea cu grafit nodular, pentru ca să existe criterii de comparație.

Determinarea vitezei de coroziune s-a făcut pe baza diferenței de greutate a probei, înainte și după corodare. Înainte de a fi cîntărite pentru introducerea în soluții, eșantioanele au fost aduse exact la aceleași dimensiuni, curățate apoi prin mijloace mecanice (frecare cu perii de sîrmă), decapate cu o soluție slabă de acid clorhidric și șterse cu benzen.

După atac, stratul de produse ale coroziunii a fost îndepărtat, într-o oarecare măsură, cu ajutorul periei de sîrmă, iar apoi prin dizolvare într-o soluție de tartrat de amoniu 4% [1] și în sfîrșit proba a fost ștearsă cu o cîrpă muiată în benzen și cîntărită.

Coroziunea s-a exprimat în g/m² zi. Pentru a se obține unele rezultate comparabile cu valorile corespunzătoare altor metale sau aliaje, ea s-a exprimat paralel și în penetrație.

Aceasta a fost calculată după formula

$$S = \frac{K.365}{1\,000\gamma},$$

unde S = penetrația, în mm/an;
K = pierderea de greutate, în g/m² zi;
γ = greutatea specifică pentru fontă s-a luat 7,22 g/cm³.

ÎNCERCĂRI PE TERMEN SCURT

Tabloul nr. 1

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 1 % HCl la temperatura de 18° C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
1	587	313	301	445	390
3	950	489	443	588	624
4	1 118	704	617	812	773

Tabloul nr. 2

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 3 % HCl la temperatura de 18°C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
1	1 411	564	541	709	671
3	2 079	1 278	1 117	1 664	1 547
4	2 257	1 866	1 629	2 143	2 058

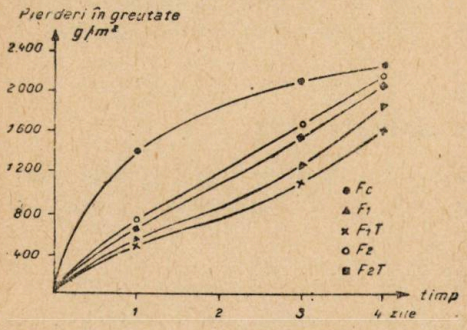


Fig. 2. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 1 % HCl.

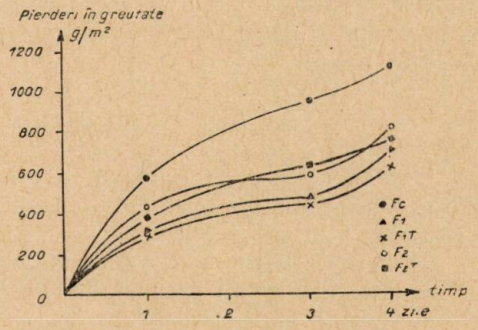


Fig. 3. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 3 % HCl.

Tabloul nr. 3

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular, în soluție de 5 % HCl la temperatura de 18°C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
1	2 572	632	760	862	812
3	2 616	1 692	1 596	2 052	2 052
4	3 836	2 108	2 013	3 362	3 362

Tabloul nr. 4

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 10 % HCl la temperatura de 18° C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
1	3 506	1 486	1 312	1 931	1 678
3	6 920	3 625	4 070	4 193	3 981
4	7 818	3 820	3 546	4 683	4 003

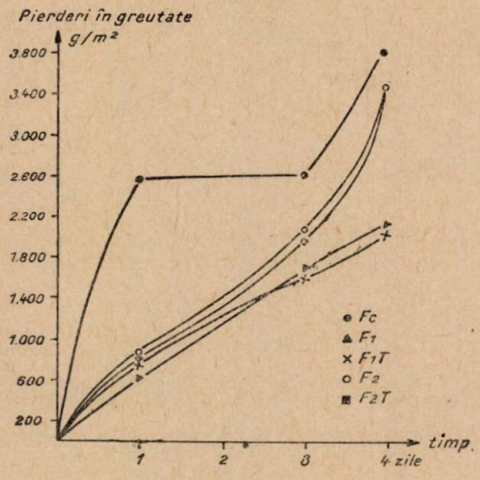


Fig. 4. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 5 % HCl.

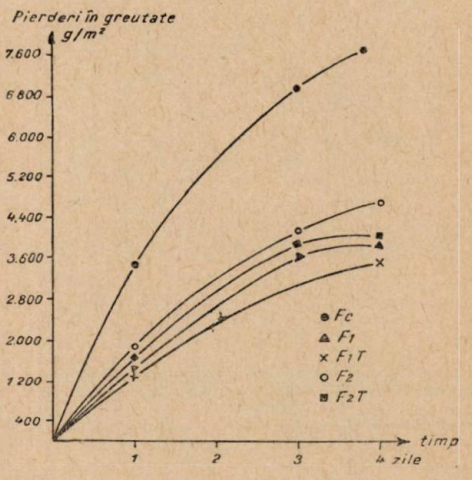


Fig. 5. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 10% HCl.

ÎNCERCĂRI PE TERMEN LUNG

Tabloul nr. 5

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 1 % HCl la temperatura de 18° C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
5	1 354	867	760	1 097	1 021
10	2 293	1 494	1 102	2 074	1 661
15	2 930	1 876	1 476	2 607	2 254
20	3 944	2 188	1 919	3 133	2 839
30	5 723	3 127	2 608	4 332	3 928
40	7 712	4 390	3 612	6 134	5 328
50	9 944	5 600	4 492	8 675	7 706
60	11 409	6 506	5 762	10 077	8 706

Tabloul nr. 6

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 3 % HCl la temperatura de 18°C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
5	2 613	2 133	1 916	2 530	2 303
10	3 991	3 314	2 859	3 700	3 526
15	5 888	4 815	4 390	5 510	5 189
20	11 550	8 690	7 468	9 782	9 228

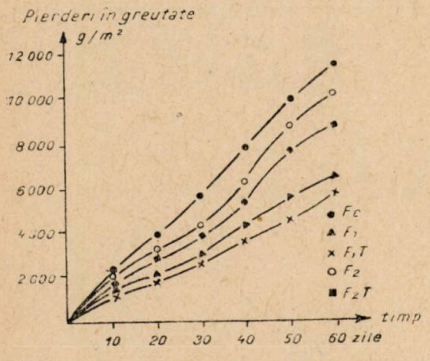


Fig. 6. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 1% HCl.

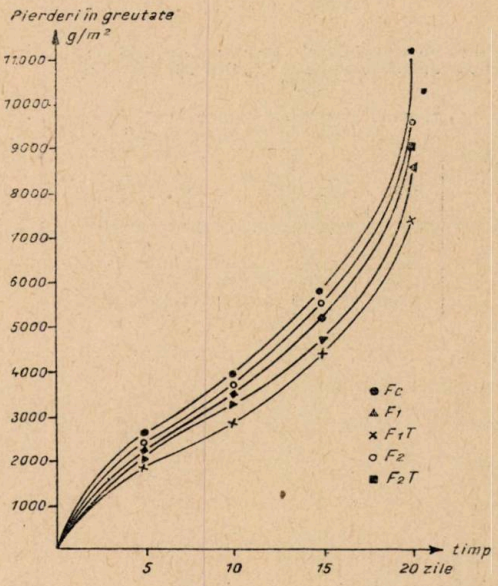


Fig. 7. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 3 % HCl.

Tabloul nr. 7

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluțiede 5 % HCl la temperatura de 18°C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
5	5 025	2 415	2 176	3 969	3 712
10	9 156	4 464	3 973	6 956	6 502
15	11 226	6 524	5 471	9 693	9 397

Tabloul nr. 8

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 10 % HCl la temperatura de 18° C

Timp zile	Pierderi în greutate g/m²				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
5	9 083	4 910	4 260	5 930	5 500
6	10 800	6 676	5 420	7 200	7 180
7	12 500	7 679	5 960	9 950	8 590
8	—	8 580	6 950	10 600	9 690

Tabloul nr. 9

Viteza de coroziune a fontelor cenușii și cu grafit nodular la temperatura 18°C

Concentrația soluției %	Penetrabilitatea mm/an				
	F_c	F_1	F_1T	F_2	F_2T
1	293	156	150	222	195
3	705	287	270	354	335
5	1 286	316	380	431	406
10	1 753	743	656	965	839

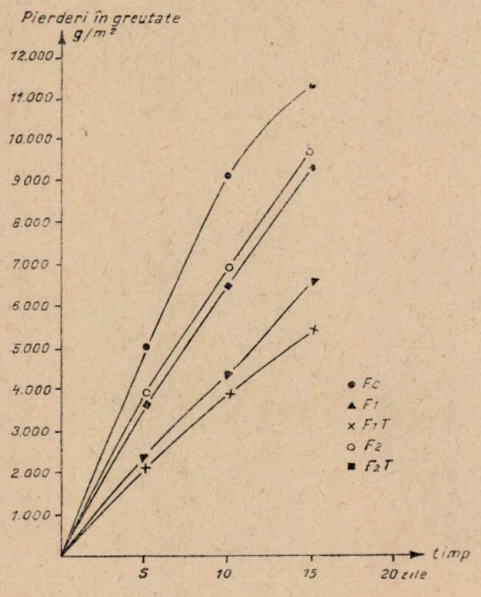


Fig. 8. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 5 % HCl.

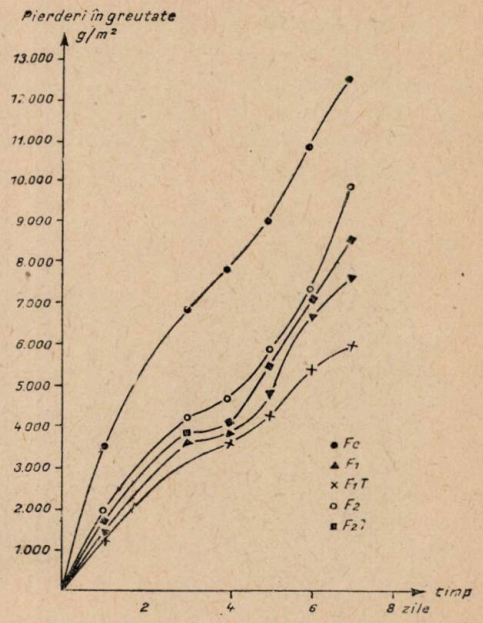


Fig. 9. — Coroziunea fontelor cenușii și cu grafit nodular în soluție de 10% HCl.

Pe baza datelor obținute s-au trasat o serie de curbe, care reprezintă rezistența chimică a fontelor cu grafit nodular utilizate, comparativ cu a fontei cenușii, în funcție de timpul de menținere, pentru medii de concentrații diferite (fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 și 9).

Din aceste curbe se constată că, în general, fontele cu grafit nodular rezistă mult mai bine la acțiunea acidului clorhidric decît cele cenușii. Dintre cele patru tipuri de fontă cu grafit nodular folosite, mai rezistente sînt cele cu un conținut mai mic de siliciu. Acest fenomen corespunde unei situații cunoscute și anume că procentele mici de siliciu înrăutățesc rezistența la coroziune, spre deosebire de adaosuri mai mari, care duc la scăderea reactivității chimice [2].

În cazul fontelor notate cu F_1 și F_1T, adică al celor cu grafit nodular cu numai 2,60% Si — dintre care prima cu multă perlită, iar cea de-a doua tratată termic și avînd aproape numai ferită — se constată că ultima este mai rezistentă la coroziune. Desigur, explicația acestui fenomen este de natură electro-chimică și anume: în cazul fontei perlitice, ferita — anodul — este supusă acțiunii catodice atît a grafitului cît și a cementitei din perlită. Deci, cu cît există mai multă perlită, cu atît acțiunea catozilor va fi mai puternică și repartizată pe o suprafață mai mare. În cazul feritizării prin tratament termic, suprafața catodică se reduce mult — fiind dată aproape numai de nodulele de grafit — și deci ferita se distruge mai puțin.

Același fenomen este vizibil și în cazul fontelor F_2 și F_2T, care conțin adaosuri mai mari de siliciu.

Coroziunea acestor două fonte se prezintă aproape egală — ceva mai mare pentru F_2. Fenomenul amintit mai sus este de presupus că are loc și aici, însă este oarecum atenuat, prin acțiunea puternică de mișcare a rezistenței la coroziune, exercitată de siliciu.

Dintre toate fontele încercate, cel mai bine rezistă cea cu grafit nodular notată cu F_1T (deci fonta cu 2,6% Si, tratată pentru feritizare) și a cărei rezistență chimică este aproximativ dublă față de a fontei cenușii. Același lucru apare evident și la observarea directă. În macrografiile prezentate în figura 10 *a), b), c), d)* și *e)*, se vede diferența mare între gradul de coroziune al fontelor cu grafit nodular și al celor cenușii obișnuite.

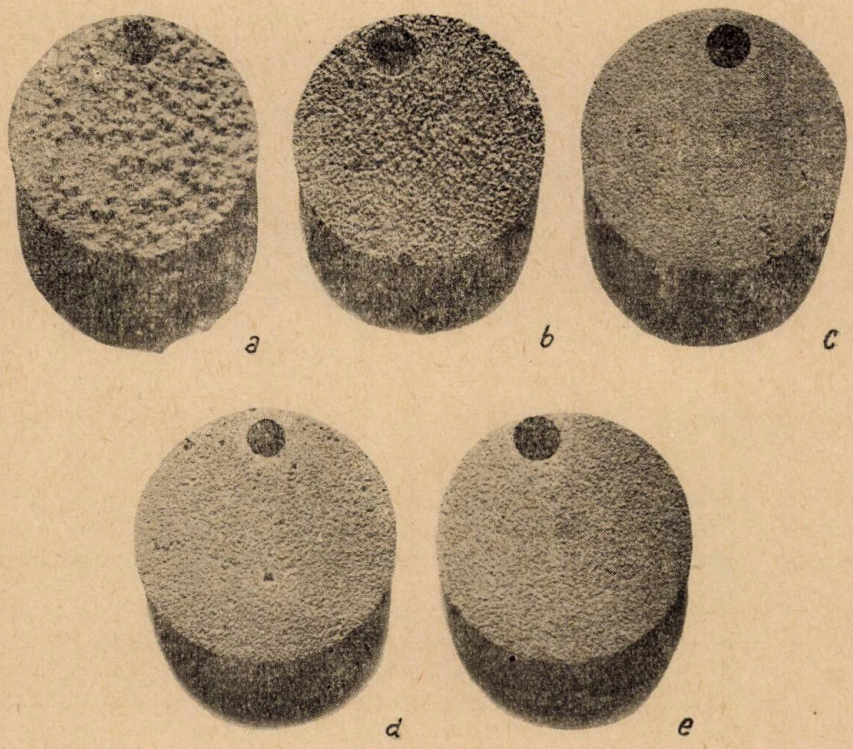


Fig. 10. — Macrografiile eșantioanelor de fontă corodate în urma menținerii timp de 24 ore într-o soluție de 10 % HCl.

a — Fontă cenușie F_8.
Corodare foarte puternică.
b — Fontă cu grafit nodular F_1.
Corodare sensibil mai mică decît în cazul *a)*.
c — Fontă cu grafit nodular F_1T.
Corodare foarte slabă. Începuturi de corodare locală.
d — Fontă cu grafit nodular F_2.
Corodare generală redusă dar puternică în unele puncte.
e — Fontă cu grafit nodular F_2T.
Corodare uniformă și slab dezvoltată.

În privința mersului general al coroziunii, se poate constata că viteza acesteia este mai mare la început, în special prima zi, iar apoi urmează o micșorare a ei, curba rămînînd totuși puternic ascendentă. Acest fapt se explică prin accea că, după un timp de la instalarea procesului, sistemul se polarizează, într-o oarecare măsură, din pricina produselor de coroziune, care rămîn pe eșantion. Deși hidrații feroși și

ferici formați nu aderă pe piesă ci cad la fundul vasului în cea mai mare măsură, totuși mai rămîn în parte și pe probă care, fără să fie protejată, va avea un contact mai greu cu soluția, de unde va fi îngreuiat accesul și deci degajarea hidrogenului pe porțiunile catodice. În consecință, și ritmul corodării va deveni ceva mai lent.

ANALIZA REZULTATELOR

După cum s-a arătat la început, în literatură nu există decît indicații vagi în legătură cu rezistența la coroziune a fontelor cu grafit nodular. Într-unul din memoriile consultate [3], se dau și rezultate obținute în urma experimentării acțiunii cîtorva medii asupra fontelor cu grafit nodular. Datele indicate ar părea că sînt în contradicție cu cele pe care le-am indicat în prezenta lucrare, deoarece, după autorul citat, fontele cu grafit nodular au o rezistență mai mică — sau cel mult egală — cu a celor cenușii. Această contradicție aparentă dispare însă cînd luăm în considerație mediile folosite pentru încercări, în lucrarea amintită. Acele medii (atmosferă, SO_2 H_2SO_4), conținînd oxigen în proporții mici, sau chiar mari, favorizează un mers al reacției de coroziune pe baza depolarizării cu oxigen, în care caz raportul suprafețelor anodice și catodice nu mai prezintă decît o importanță redusă [4].

În cazul experiențelor noastre, depolarizarea făcîndu-se cu hidrogen, influența raportului de mărime dintre suprafețele catodice și cele anodice se face puternic simțită — și deci este explicabil că fontele cu grafit nodular se corodează mai puțin decît cele cenușii.

În sprijinul celor susținute mai sus — și anume că fontele cu grafit nodular au o rezistență mai mare la coroziune decît cele cenușii — vine și explicația dată pentru modul lor de comportare față de agenții distrugători gazoși [5]. În lucrarea citată, se arată și influența pe care o are forma grafitului asupra procesului de coroziune. În timp ce ea facilitează difuzia gazului la cel lamelar, la cel nodular o împiedică. Această explicație poate fi adoptată și pentru coroziunea în soluții și vine să dea o lămurire în plus asupra modului în care reacționează fontele cu grafit nodular.

CONCLUZII

1. Rezistența la coroziune, în medii de acid clorhidric, a fontelor cu grafit nodular este mai mare — uneori chiar dublă — decît a fontelor cenușii cu aceeași compoziție chimică.

2. Din punctul de vedere al influenței structurii, se constată că fontele feritice rezistă mai bine decît cele perlitice sau perlito-feritice.

3. Din punctul de vedere al influenței compoziției chimice se constată că fontele cu grafit nodular cu procente mici (2,6%) de siliciu rezistă mai bine decît cele cu un procent ceva mai mare (4%).

4. Explicația fenomenului de creștere a rezistenței la coroziune, a fontelor cu grafit nodular este dată, după părerea noastră, de micșorarea raportului dintre suprafețele catodice față de cele anodice, în cazul fontei cu grafit nodular (prin comparație cu situația din cazul fontelor cenușii). Acest fenomen se face simțit în special în cazul procesului de coroziune cu depolarizare cu hidrogen și este deci valabil în cazul coroziunii clorhidrice.

К ИССЛЕДОВАНИЮ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе излагаются результаты проведенных автором испытаний, имевших целью определение в солянокислых растворах коррозионной устойчивости чугунов с шаровидным графитом, по сравнению с серыми чугунами, имеющими аналогичный химический состав.

Испытания были проведены над целым рядом чугунов, отличающихся друг от друга как по структуре, так и по химическому составу; были использованы неподвергнутые аэрации растворы соляной кислоты различных концентраций.

Автор основывался в своих исследованиях на предположении, что чугуны с шаровидным графитом, будучи помещены в среде неокисленных кислот, должны вести себя лучше нежели серые чугуны, так как поверхность главного катода — графита — меньше в первом, чем во втором случае. В подобных случаях, когда коррозия происходит путем деполяризации водородом, для скорости разрушения является решающей величина отношения катодных поверхностей к анодным.

Испытания подтвердили, в общем, это предположение; так, для чугунов с шаровидным графитом были найдены значения устойчивости против солянокислой коррозии, превышающие почти вдвое аналогичные значения, полученные для серых чугунов, схожих по химическому составу и микроструктуре.

Результаты проведенных автором испытаний, изложенные в настоящей работе, показывают, что чугуны с шаровидным графитом обладают, помимо хорошо известных механических свойств, также и значительной коррозионной устойчивостью.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Вид установки для испытания коррозионной устойчивости.
Рис. 2. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 1 % растворе HCl.
Рис. 3. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 3 % растворе HCl.
Рис. 4. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 5 % растворе HCl.
Рис. 5. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 10 % растворе HCl.
Рис. 6. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 1 % растворе HCl.
Рис. 7. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 3 % растворе HCl.
Рис. 8. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 5 % растворе HCl.
Рис. 9. — Коррозия серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в 10 % растворе HCl.
Рис. 10. — Макроснимки чугунных образцов, корродированных в результате суточной выдержки в 10 % растворе HCl. *a* — серый чугун F_c. Очень сильная

коррозия. *b* — чугун с шаровидным графитом F_1. Коррозия значительно слабее, чем в случае (*a*). *c* — чугун с шаровидным графитом F_1T. Коррозия весьма слабая. Начало местной коррозии. *d* — чугун с шаровидным графитом F_2. Общая коррозия небольшая, но в отдельных местах значительная. *e* — чугун с шаровидным графитом F_2T. Коррозия равномерная и слабо развитая.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE

(RÉSUMÉ)

L'exposé ci-dessus contient les résultats des essais effectués par l'auteur pour établir la résistance à la corrosion, dans des solutions d'acide chlorhydrique, des fontes à graphite nodulaire, en comparaison des fontes grises, de composition chimique similaire.

Les expériences ont été effectuées sur une série de fontes, différentes au point de vue chimique et structural, en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique non aérées et de concentrations variées.

L'auteur a basé ses recherches sur l'hypothèse que les fontes à graphite nodulaire doivent avoir un meilleur comportement que les fontes grises dans des milieux d'acides nonoxydants, du fait que dans le premier cas, la surface de la cathode principale — le graphite — est plus petite que dans le second. Dans de pareilles situations, lorsque la corrosion a lieu avec dépolarisation par hydrogène, c'est la valeur du rapport entre les surfaces cathodiques et anodiques qui est déterminante de la vitesse de destruction.

Les expériences ont en général confirmé cette hypothèse; c'est ainsi qu'on a trouvé des valeurs de résistance à la corrosion chlorhydrique, presque doubles pour les fontes à graphite nodulaire par rapport à celles des fontes grises, de composition chimique et à microstructure similaires.

Les résultats des essais de l'auteur indiquent que les fontes à graphite nodulaire possèdent d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion, en sus de leurs propriétés mécaniques connues.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Vue de l'installation pour l'essai de la résistance à la corrosion.
Fig. 2. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 1 %.
Fig. 3. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 3 %.
Fig. 4. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 5 %.
Fig. 5 — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 10 %.
Fig. 6. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 1 %.
Fig. 7. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 3 %.
Fig. 8. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 5 %.

Fig. 9. — Corrosion des fontes grises et à graphite nodulaire dans une solution de HCl à 10 %.

Fig. 10. — Macrographie des échantillons de fonte corrodée pendant 24 heures par une solution de HCl à 10 %.

a) Fonte grise *Fc*. Très forte corrosion. *b)* Fonte à graphite nodulaire F_1. Corrosion sensiblement moindre que dans le cas *a)*. *c)* Fonte à graphite nodulaire F_1T. Très faible corrosion. Commencements de corrosion locale. *d)* Fonte à graphite nodulaire F_2. Corrosion générale réduite, mais forte dans certains points. *e)* Fonte à graphite nodulaire F_2T. Corrosion uniforme et faiblement développée.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Maşinostroenie. Enţiklopediceskii spravocinik.* Moscova, 1948, vol. 3, p. 126.
2. G V. Akimov, *Osnovi ucenia o korozii i zaşcite metallov.* Metallurghisdat, Moscova, 1946, p. 376.
3. M. G. Timerbulatov, *Compararea intensităţii de coroziune a fontelor şi oţelurilor în diferite medii*, în *Cercetări sovietice în domeniul coroziunii*. Bibl. Anal. rom. sov., 1955.
4. I. I. Klinov, *Coroziunea aparaturii chimice şi materialele anticorozive.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 97.
5. W. W. Braidwood, *Progress of Spheroidal Graphite Iron.* Foundry Trade J. 25 febr. 1953, t. 94, nr. 1004.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

SIDERURGIE

PUTEREA DESULFURANTĂ A ZGURILOR DE FURNAL ÎNALT

III. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE, PENTRU SULF, A ZGURILOR SISTEMULUI SiO_2-Al_2O_3-CaO, ÎN STARE LICHIDĂ, LA 1460 și 1550°C *)

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. *Introducere.* Procesele care au loc în cuptoarele metalurgice, de orice fel, sînt bazate — în ultimă analiză — pe o serie de reacţii chimice reversibile, care nu pot decurge altfel decît în acord cu legile şi cu principiile stabilite de chimia fizică pentru asemenea reacţii. Cu ocazia aplicării legilor în chestiune, în cazul reacţiilor chimico-metalurgice, trebuie însă să se ţină seama că, spre deosebire de cele mai multe dintre reacţiile chimice obişnuite, aici este vorba de acţiuni şi de fenomene care se desfăşoară la temperaturi foarte înalte, în intervale de temperatură foarte largi şi nu între substanţe dizolvate în apă, ci între materiale în stare de fuziune.

Aceste condiţii nu au fost însă întotdeauna luate în considerare în modul cel mai judicios, astfel încît s-a întîmplat ca aplicarea, chiar a unora dintre principiile cele mai juste şi mai bine stabilite, să ducă uneori la concluzii în dezacord cu constatările practice, dacă nu chiar complet eronate. Asemenea situaţii au putut rezulta fie din interpretări nepotrivite ale fenomenelor întîlnite — de pildă, s-au considerat drept reacţii chimice unele procese fizice de absorpţie şi viceversa — fie de pe urma unor ipoteze insuficient verificate, cum ar fi acelea că, în stare lichidă, substanţele— ori compuşii chimici — care intervin în reacţiile metalurgice, şi-ar păstra unele caracteristici din starea solidă ca, de exemplu, activitatea chimică, configuraţia moleculară, valenţa, formula chimică, ori numărul de coordinare.

Pe de altă parte, metalurgii au considerat — pe bună dreptate de altfel — că, în cuptoarele lor, reacţiile chimice nu numai că sînt în curs de continuă desfăşurare, dar se şi complică, dintr-un moment într-altul, prin intervenţia altor factori secundari — cum ar fi, de exemplu, viscozităţile, vitezele de difuziune, suprafeţele de

*) Lucrare prezentată în Sesiunea Academiei R.P.R. din iunie 1954.

contact, variațiile locale de temperatură, de concentrație, sau de presiune — care nici nu au cum să fie luați în considerare, în stadiul de astăzi al științei.

Ceva mai mult, reacțiile din cuptoarele metalurgice fiind, în mod permanent, în curs de desfășurare, s-ar părea — într-o considerare mai grăbită a problemei — că ar putea nici să nu fie cazul de a li se aplica legile și formulele chimiei fizice, căci acestea se referă mai ales la echilibre, adică la stări de inacțiune. Cu alte cuvinte, s-ar părea, la prima vedere că, în cuptoarele metalurgice, stările de echilibru ar trebui nici să nu intervină, pentru că reacțiile chimice nu pot fi folosite decît dacă decurg cu viteze finite, adică diferite de zero.

Considerarea mai îndeaproape a chestiunii arată însă dimpotrivă că, dacă stările finale — cele *spre* care tind reacțiile metalurgice, dar care nu pot fi atinse mai niciodată, din cauza fenomenelor secundare — sînt într-adevăr stări de inacțiune, nu este mai puțin adevărat că însăși desfășurarea reacțiilor metalurgice se face totuși sub influența factorilor de echilibru și deci că acțiunea acestora trebuie cunoscută. Urmează deci că cunoașterea condițiilor efective de echilibru, în fiece moment în parte, este indispensabilă, pentru că altfel nu se va ajunge niciodată la posibilitatea de a aplica, în metalurgie, ceva din teoria actuală a vitezelor de reacție.

Pe de altă parte, înseși stările în afară de echilibru nu se pot nici studia — și nici măcar defini — decît tot raportîndu-le la o situație cunoscută, care nu poate fi alta decît starea finală de echilibru. Cu alte cuvinte — și pentru a ne referi la un exemplu concret— nu ne putem da seama de interacțiunea dintre cele două faze lichide, zgura și fonta, ajunse în creuzetul unui furnal înalt, decît cunoscînd în prealabil starea finală de echilibru, spre care tinde această interacțiune. Acest adevăr rămîne valabil chiar dacă, cum este de obicei cazul, reacțiile în chestiune nici nu ajung vreodată pînă la starea finală de echilibru. Prin urmare, pentru a se putea defini diferitele etape ale procesului, ori starea pînă la care se poate ajunge într-un anumit caz practic, ne vom referi totuși la starea de echilibru, căreia îi vom aplica însă, în calcule, un coeficient de corectură, dependent de condițiile particulare de lucru.

În ceea ce privește stările finale de echilibru, este de la sine înțeles că ele nu se pot studia decît numai în condiții de lucru de laborator, alese tocmai în modul cel mai potrivit pentru a permite realizarea efectivă a echilibrului final, prin reducerea la minimum posibil a influențelor diferiților factori de ordin secundar, susceptibili de a afecta, într-un chip sau într-altul, rezultatele experimentale.

2. *Stadiul actual al problemei.* În ceea ce privește cazul, cu totul special, al reacțiilor chimice care pot interveni — mergînd fie într-un sens, fie în cel contrar — la diversele nivele ale unui furnal înalt, cu toate progresele incontestabile realizate în ultimul timp, situația actuală este încă foarte precară, prin faptul că multe dintre aceste reacții nici nu sînt îndeajuns de cunoscute, precum nu este cunoscut nici rolul particular al fiecăreia dintre substanțele care pot să intervină în ele. Dovadă este, de exemplu, faptul că, în calculul a ceea ce se chiamă *indicele de bazicitate*, unii metalurgi consideră alumina printre substanțele cu acțiune acidă și o cuprind în numitorul unei anumite formule de fracție; pe cînd alții o iau drept bază și, ca atare, o trec în alcătuirea numărătorului aceleiași fracții, după cum nu lipsesc nici cei care nu țin de loc seama de vreo activitate posibilă a ei.

Această stare de lucruri ne-a determinat să întreprindem, încă de acum cîțiva ani, un ansamblu de cercetări sistematice asupra rolului exact pe care-l joacă — în

zgurile metalurgice, în general, și în cele de furnal înalt, în special — fiecare dintre principalele substanțe constitutive ale acestora, și anume: silicea, alumina, calcea, magnezia, etc.

Rezultatele primei serii de cercetări, dintre cele două deja publicate [1] și [2], au pus în evidență faptul că alumina, care intră în compoziția zgurilor topite în creuzetul furnalului înalt, nu joacă nici un rol direct în acțiunea de desulfurare, exercitată de acestea asupra fontelor lichide, cu care vin în contact. În condițiile obișnuite de lucru — și în lipsa manganului și a fierului din zgura lichidă — desulfurarea se bazează pe acțiunea numai a unei părți din calcea zgurii, și anume a celei ce rămîne disponibilă după ce silicea prezentă se leagă cu o parte din ea, pentru a forma niște entități inactive, care înglobează cantități constante de calce și de silice, sub o formă — sau într-o stare energetică — deocamdată încă nu îndeajuns de lămurită, dar care, după toate probabilitățile, pare a fi aceea de ioni.

S-a arătat astfel că o zgură de compoziție dată, alcătuită numai din cele trei substanțe fundamentale — silice, calce și alumină — este capabilă să rețină, la o temperatură dată, o cantitate de sulf fixă și bine determinată, calculabilă cu ajutorul unei relații cantitative între proporțiile diferitelor substanțe constitutive. Relația în chestiune se exprimă printr-o ecuație de gradul întîi care — pentru temperatura de 1500°C — este :

$$(g\ \%)\ 1500°C \qquad 100\,S = 4{,}770\,(c - 0{,}5335\,s) \qquad (1)$$

unde S, c și s reprezintă fracțiunile procentuale ale conținuturilor zgurii respective în S, CaO și SiO_2.

În cazul cînd compozițiile sînt exprimate în fracțiuni procentuale moleculare, aceeași relație cantitativă se scrie:

$$(mol\ \%)\ 1500°C \qquad 14\,S = c - \frac{4}{7}\,s. \qquad (1')$$

Ecuația a fost stabilită, pentru temperatura de 1500°C, lucrînd în condiții fixe și bine determinate, în ceea ce privește cantitatea totală de sulf prezentă, cantitățile de fontă sulfuroasă și de zgură topite împreună, și raportul acestora față de suprafața de contact dintre cele două faze lichide.

3. *Scopul lucrării și condiții de lucru.* Interpretarea fizică a relației astfel obținute — mai ales dacă este privită sub aspectul pe care i-l dă forma (1′) — pune însă problema dacă puterea desulfurantă a unei zguri de compoziție dată depinde de temperatură și — în caz afirmativ — pe a modului în care s-ar manifesta o asemenea dependență. Pentru lămurirea acestor probleme, s-a socotit nimerită o extindere a experiențelor asupra puterii desulfurante a zgurilor din sistemul ternar SiO_2 - CaO - Al_2O_3 — și asupra unor temperaturi altele decît cea de 1500°C — pentru a se vedea dacă variațiile de temperatură au vreo influență asupra valorilor numerice ale coeficienților ecuației (1′), un asemenea efect fiind de așteptat mai ales în ceea ce privește *factorul de temperatură* k_c , a cărui valoare, pentru 1500°C, era 4,770 sau 4,765 [2].

S-au întreprins așadar două noi serii de topiri experimentale, de zguri sintetice, la temperaturile de 1460° și 1550°C. Intenția inițială fusese ca prima dintre aceste două serii de experiențe să se refere la temperatura de 1450°C și aceasta pentru a se putea stabili influența temperaturilor de lucru, în două trepte echidistante, de cîte 100°C. S-a constatat însă că, încă de pe la 1460°C, cele mai multe amestecuri de substanțe fundamentale nu sînt îndeajuns de fluide — unele nici măcar complet topite — astfel încît numărul topiturilor de experiență, pe

rezultatele analizelor cărora să se poată conta, ar fi fost prea redus, pentru a se putea înlătura, în condiții mulțumitoare, efectele erorilor experimentale.

Compozițiile diferitelor amestecuri, preparate din cele trei substanțe de bază, s-au ales așa ca proporția fiecăreia să varieze, de la unul la altul, cu cîte o rație procentuală fixă.

Pentru topirile la 1550°C, s-a socotit că fluiditatea, mai mare, a zgurilor poate permite adoptarea unei rații de 3 % și nu numaidecît de 2 %, valoare adoptată atît pentru experimentările la 1460°C, cît și în lucrările anterioare [1] și [2], care se refereau la temperatura de 1500°C.

Zgurile experimentale s-au preparat din amestecuri de substanțe cît se poate de pure, reprezentînd, de fiece dată, cîte un total de 10 g. Fiecărei probe i s-a adăugat cîte o cantitate constantă de 24 g pulbere dintr-o fontă sintetică, săracă în mangan și conținînd 0,8 % S. Amestecurile astfel obținute au fost omogeneizate, comprimate în pastile și supuse încălzirii, la temperaturile indicate, în recipiente cilindrice, de 18 mm diametru interior, confecționate din electrozi de grafit. Temperaturile de lucru au fost menținute atît timp cît s-a socotit necesar — de multe ori, 2—3 ore — pentru atingerea cît mai completă a *stării de echilibru*, adică a *saturării* în sulf, a zgurilor respective, la fiecare din temperaturile alese.

4. *Prezentarea rezultatelor experimentale.* Ca și în lucrările precedente, datele numerice, înscrise atît în tablouri cît și pe diagrame, au fost stabilite pe baza determinărilor analitice ale cantităților de sulf, absorbite de fiecare probă, din fonta topită, cu care se găsea în contact. Datele numerice, despre care este vorba mai sus, s-au obținut raportînd cantitățile de sulf la suma oxizilor, considerată drept 100, ceea ce face ca cifrele din tabloul nr. 1 să reprezinte — ca și în lucrările precedente, și în scopul arătat acolo — cantitățile de sulf absorbite

Tabloul nr. 1

Rezultatele desulfurării la 1460°C

Compoziția zgurii (g%)			Conținutul în sulf (g%)		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	determinat	calculat	diferența
38	56	6	0,157	0,217	+0,060
38	54	8	0,210	0,265	+0,055
38	52	10	0,294	0,313	+0,019
38	50	12	0,302	0,360	+0,058
38	48	14	0,388	0,408	+0,020
38	46	16	0,468	0,456	−0,012
38	44	18	0,421	0,503	+0,082
38	42	20	0,499	0,551	+0,052
38	40	22	0,532	0,598	+0,066
38	38	24	0,573	0,646	+0,073
38	36	26	0,708	0,694	+0,014
40	54	6	0,379	0,347	−0,032
40	52	8	0,431	0,394	−0,037
40	50	10	0,434	0,442	+0,008
40	48	12	0,497	0,490	−0,007
40	46	14	0,535	0,537	+0,002
40	44	16	0,581	0,58	+0,004
40	42	18	0,618	0,632	+0,024
40	40	20	0,622	0,680	+0,058

Tabloul nr. 1 (continuare)

Compoziția zgurii (g%)			Conținutul în sulf (g%)		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	determinat	calculat	diferența
40	38	22	0,657	0,728	+0,071
40	36	24	0,791	0,776	+0,015
42	52	6	0,458	0,476	+0,018
42	50	8	0,489	0,524	+0,035
42	48	10	0,553	0,571	+0,018
42	46	12	0,616	0,619	+0,003
42	44	14	0,675	0,666	−0,009
42	42	16	0,715	0,714	−0,001
42	40	18	0,778	0,762	−0,016
42	38	20	0,791	0,810	+0,019
42	36	22	0,809	0,857	+0,048
44	50	6	netop.	0,605	—
44	48	8	0,601	0,653	+0,052
44	46	10	0,697	0,700	+0,003
44	44	12	0,754	0,748	−0,006
44	42	14	0,792	0,796	+0,004
44	40	16	0,833	0,844	+0,011
44	38	18	0,908	0,891	−0,017
44	36	20	0,904	0,939	+0,035
46	48	6	0,698	0,735	+0,042
46	46	8	0,736	0,783	+0,047
46	44	10	0,842	0,831	−0,011
46	42	12	0,888	0,879	−0,008
46	40	14	0,933	0,926	+0,007
46	38	16	0,974	0,974	0,000
46	36	18	netop.	1,022	—
48	46	6	0,850	0,864	+0,014
48	44	8	0,914	0,912	−0,002
48	42	10	0,948	0,960	+0,012
48	40	12	1,000	1,007	+0,007
48	38	14	0,956	1,054	+0,088
48	36	16	netop.	1,103	—
50	44	6	0,937	0,993	+0,036
50	42	8	1,049	1,041	−0,008
50	40	10	1,092	1,089	−0,003
50	38	12	1,110	1,137	+0,027
50	36	14	netop.	1,184	—

de cîte 100 g din fiecare amestec. Cifrele în chestiune au fost înscrise în tablou așa cum au rezultat din calcule, adică nerotunjite, pentru a nu se introduce cauze suplimentare de erori sistematice. Ele sînt date așadar cu trei zecimale, fără ca prin aceasta să li se atribuie vreo precizie mai mare decît aceea a determinărilor de sulf obișnuite.

Raportarea conținuturilor de sulf la cîte 100 g substanțe de bază permite o reprezentare a diferitelor zguri printr-o serie de puncte, în interiorul unei prisme drepte, în care conținuturile de sulf sînt indicate, la o scară convenabilă, pe verticale, sau — ceea ce este echivalent — sub forma unor proiecții cotate, cum sînt cele din figurile 1 și 2.

Ca și în lucrările anterioare, am căutat să stabilim prin calcul, pentru fiecare din cele două serii de experienţe, ecuaţia cîte unui plan, care să corespundă situaţiei cîte unui număr cît mai mare de puncte figurative. Cu alte cuvinte, cu ajutorul rezultatelor experimentale, care ne puneau la îndemînă, pentru fiecare din tem-

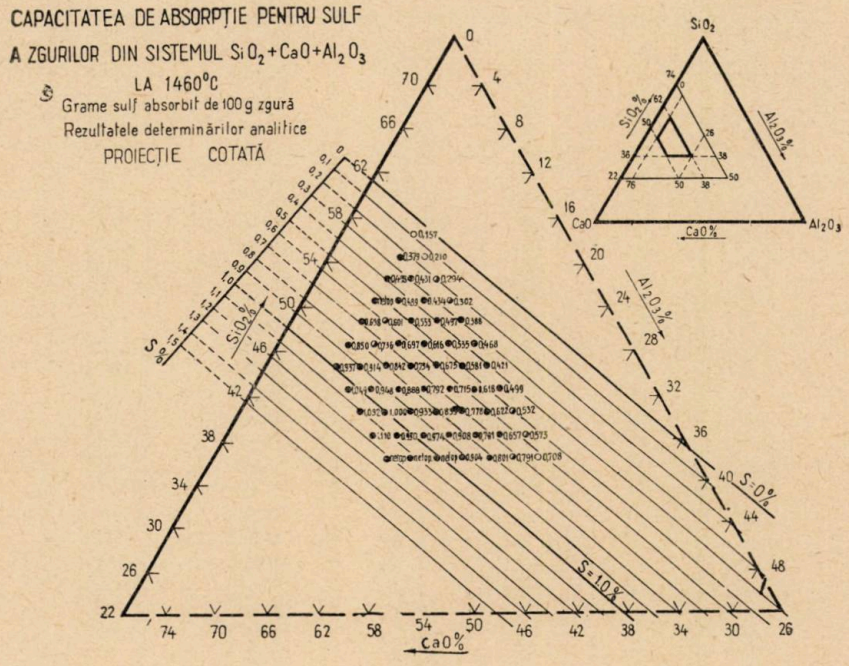


Fig. 1

peraturile de lucru, cîte o mare serie de valori numerice ale fracţiunilor procentuale din cele patru substanţe în prezenţă:

$$c = (CaO) \qquad a = (Al_2O_3) \qquad s = (SiO)_2 \qquad S = (S)$$

am căutat să determinăm cîte două valori pentru fiecare din coeficienţii numerici k_1, k_2 și k_3 ai unei ecuaţii de forma

$$S = k_1 c + k_2 s + k_3 a \tag{2}$$

corespunzînd, una temperaturii de 1460°C, iar cealaltă celei de 1550°C.

Pentru a proceda însă, în acelaşi timp, şi la o verificare a ecuaţiei (1), stabilită în cursul lucrărilor anterioare, pentru temperatura de 1500°C — şi pe baza experienţei modului de lucru de atunci — s-a scris ecuaţia generală (2) sub forma mai adecvată

$$100\, s = k_c (c - q_s s + q_a a)_s \tag{3}$$

în care

$$k_c = k_1, \qquad q_s = -\frac{k_2}{k_1} \qquad \text{şi} \qquad q_a = \frac{k_3}{k_1}$$

urmînd să se caute, pentru noii coeficienţi, valorile cele mai corespunzătoare fiecăruia din cele trei cazuri studiate, adică inclusiv rezultatelor experimentale de la 1500°C.

Pentru fiecare din coeficienţii căutaţi — şi în particular pentru q_s — calculul, făcut pentru fiece serie de date experimentale în parte, a dat cîte două, sau trei, valori posibile, dar prezentînd între ele diferenţe de ordinul erorilor experimentale. Dintre acestea alegerea noastră s-a oprit asupra valorilor celor mai susceptibile de a satisface, în comun, tuturor celor trei serii de date experimentale şi care corespundeau, în acelaşi timp, şi cîte unui număr întreg de molecule.

Pe baza valorilor determinate în modul arătat mai sus, relaţiile cantitative corespunzătoare echilibrului fizico-chimic, la fiecare din cele trei temperaturi de lucru, se scriu:

(g %)

$$1460°C \quad 100\ S = 4{,}084\ (c - 0{,}583\ s) \tag{4}$$

$$1500°C \quad 100\ S = 4{,}764\ (c - 0{,}583\ s) \tag{5}$$

$$1550°C \quad 100\ S = 5{,}718\ (c - 0{,}583\ s) \tag{6}$$

În cazul cînd compoziţiile zgurilor se exprimă în fracţiuni procentuale molare — şi nu gravimetrice — aceleaşi relaţii cantitative, corespunzătoare saturării în sulf, la cele trei temperaturi la care s-au făcut determinările experimentale, devin:

(mol %)

$$1460°C \quad 14\ S = c - \frac{5}{8}\ s \tag{4'}$$

$$1500°C \quad 12\ S = c - \frac{5}{8}\ s \tag{5'}$$

$$1550°C \quad 10\ S = c - \frac{5}{8}\ s \tag{6'}$$

Tabloul nr. 2

Rezultatele desulfurării la 1550°C

Compoziţia zgurii (g%)			Conţinutul în sulf (g%)		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	determinat	calculat	diferenţa
34	66	—	urme	—	—
34	63	3	0,007	—	−0,007
34	60	6	0,028	0,044	+0,016
34	57	9	0,068	0,044	−0,024
34	54	12	0,080	0,144	−0,036
34	51	15	0,268	0,244	−0,024
34	48	18	0,351	0,344	−0,007
34	45	21	0,458	0,444	−0,014
34	42	24	0,560	0,544	−0,016
34	39	27	0,623	0,644	+0,012
34	36	30	0,733	0,744	+0,011
34	33	33	0,834	0,844	+0,010
34	30	36	0,931	0,944	+0,013
37	63	—	0,054	—	−0,054
37	60	3	0,159	0,116	−0,048
37	57	6	0,238	0,216	−0,022
37	54	9	0,305	0,316	+0,011
37	51	12	0,408	0,416	+0,008
37	48	15	0,525	0,516	−0,009
37	45	18	0,636	0,616	−0,020
37	42	21	0,732	0,716	−0,016

Tabloul nr. 2 (continuare)

Compoziția zgurii (g %)			Conținutul în sulf (g %)		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	determinat	calculat	diferența
37	39	24	0,815	0,816	+0,001
37	36	27	0,913	0,916	+0,003
37	33	30	0,998	1,016	+0,018
37	30	33	1,104	1,116	+0,012
40	60	—	0,275	0,287	+0,012
40	57	3	0,375	0,387	+0,012
40	54	6	0,490	0,487	−0,003
40	51	9	0,592	0,587	−0,005
40	48	12	0,695	0,687	−0,008
40	45	15	0,774	0,787	+0,013
40	42	18	0,897	0,887	−0,010
40	39	21	0,981	0,987	+0,006
40	36	24	1,089	1,087	−0,002
40	33	27	1,190	1,187	−0,003
40	30	30	1,276	1,287	+0,011
43	57	—	0,541	0,558	+0,017
43	54	3	0,648	0,658	+0,010
43	51	6	0,759	0,758	−0,001
43	48	9	0,858	0,858	0,000
43	45	12	0,943	0,958	+0,015
43	42	15	1,056	1,058	+0,002
43	39	18	1,144	1,158	+0,014
43	36	21	1,256	1,258	+0,002
43	33	24	1,354	1,358	+0,004
43	30	27	1,447	1,458	+0,011
46	54	—	0,798	0,830	+0,032
46	51	3	0,928	0,930	+0,002
46	48	6	1,033	1,030	−0,003
46	45	9	1,136	1,130	−0,006
46	42	12	1,217	1,230	+0,013
46	39	15	1,320	1,330	+0,010
46	36	18	1,414	1,430	+0,016
46	33	21	1,532	1,530	−0,002
46	30	24	1,612	1,630	+0,018
49	51	—	netopită	1,101	—
49	48	3	1,199	1,201	+0,002
49	45	6	1,303	1,301	−0,002
49	42	9	1,404	1,401	−0,003
49	39	12	1,485	1,501	+0,016
49	36	15	1,690	1,601	+0,011
49	33	18	1,701	1,701	0,000
49	30	21	1,805	1,801	−0,004
52	48	—	1,349	1,373	+0,024
52	45	3	1,461	1,473	+0,012
52	42	6	1,574	1,573	−0,001
52	39	9	1,681	1,673	−0,008
52	36	12	1,777	1,773	−0,004
52	33	15	0,858	1,873	+0,015
52	30	18	1,964	1,983	+0,019

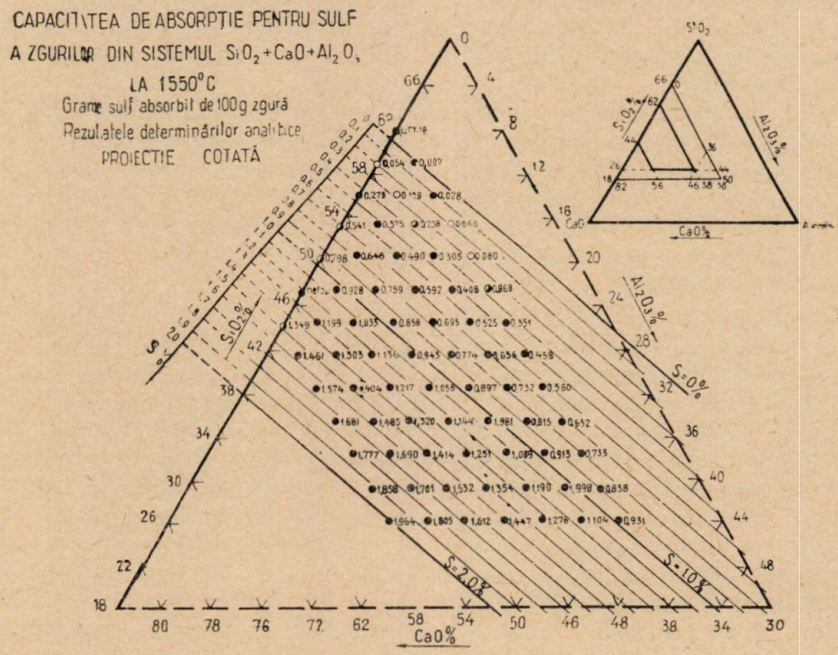


Fig. 2

Demn de subliniat este faptul că, chiar și la temperaturi destul de diferite de cea la care se lucrase în experimentările anterioare, alumina apare tot lipsită de orice acțiune directă în reacțiile de desulfurare.

Remarcăm de asemenea faptul că, dintre diferitele valori — de altfel, foarte apropiate între ele — pe care rezultatele topirilor la 1500°C le arătau ca admisibile pentru coeficientul q_s, numărul mare de date experimentale, puse la îndemînă de cercetările despre care e vorba aici, arată o mai mare apropiere de valoarea 0,583 decît de cea adoptată anterior (0,53347). Aceasta denotă că formula chimică $5CaO.8SiO_2$ este mai potrivită decît cea propusă la început — $4CaO.7SiO_2$ — pentru a exprima compoziția entităților silico-calcice lipsite de acțiune desulfurantă.

5. *Erori și abateri.* Pentru a înlesni discutarea rezultatelor experimentale care fac obiectul prezentei expuneri, s-au înscris — în tablourile nr. 1 și 2, care o însoțesc — în coloane separate, atît rezultatele calculelor conținuturilor de sulf, făcute cu ajutorul formulelor (4), (5) și (6), cît și diferențele dintre aceste rezultate și cele obținute pe calea determinărilor analitice directe. Ori de cîte ori s-au întîlnit discordanțe prea mari între conținutul în sulf al unei zguri și ale celor învecinate, zgura în chestiune a fost refăcută — dacă a fost necesar, chiar de cîte mai multe ori. În toate cazurile de acest fel, s-au constatat numai sporiri — și niciodată descreșteri — ale conținutului de sulf, de la o experiență la alta, ceea ce arată că proporția de sulf, absorbită în decursul primei topiri, nu ajunsese încă la valoarea de echilibru, probabil din cauza unei insuficiențe, fie a fluidității ei, fie a duratei, sau a intimității contactului cu metalul topit.

Pentru a reda imagini de ansamblu, atît asupra diferenţelor dintre cantităţile de sulf absorbite de zgurile sintetice de diferite compoziţii, cît şi asupra cauzelor care provoacă aceste diferenţe, s-au trasat, pe diagramele din figuri, dreptele care corespund unor conţinuturi de 0, 0,5, 1,0, 1,5 şi 2 % S, calculate cu ajutorul formulelor respective.

Pe de altă parte, pentru a pune cît mai bine în evidenţă apropierile şi discrepanţele dintre rezultatele calculelor şi ale determinărilor chimice directe, s-a făcut o discriminare între diversele puncte reprezentative din diagrame, însemnîndu-le prin cercuri pline pe cele pentru care abaterile sînt mai mici de două sutimi de procent, prin cercuri goale pe cele pentru care neconcordanţele depăşesc cinci sutimi de procent, şi prin cazuri semiînnegrite pe cele cărora le corespund diferenţe de valori intermediare.

6. *Influenţa viscozităţilor.* Examinarea figurilor 1 şi 2 arată că, la fiecare din temperaturile la care s-a lucrat, diferenţele cele mai mari dintre conţinuturile de sulf determinate pe cale analitică şi cele calculate cu ajutorul formulelor stabilite, apar către unele dintre marginile perimetrelor care cuprind punctele figurative ale zgurilor experimentale. Interpretînd această constatare în lumina datelor existente asupra viscozităţilor zgurilor sistemului SiO_2 - CaO - Al_2O_3 la diferite temperaturi, se poate spune că, în ceea ce priveşte desulfurarea, echilibrul dintre zgură şi baia metalică, cu care vine în contact, în stare lichidă, se stabileşte cu atît mai greu cu cît viscozitatea este mai mare, astfel încît, în condiţiile în care s-a lucrat, saturarea în sulf a unei zguri nu intervine decît dacă viscozitatea acesteia nu depăşeşte 10 sau poate 15 poise.

Pînă în prezent însă, literatura de specialitate nu dispune, după cunoştinţa noastră, de date experimentale asupra viscozităţilor zgurilor din sistemul SiO_2 - CaO - Al_2O_3 pentru toate temperaturile la care s-a lucrat, ci numai pentru 1400, 1500 şi 1600°C. De altfel, viscozităţile unor asemenea zguri, lipsite de sulf, nici nu ar putea fi folosite pentru stabilirea unor concordanţe prea strînse între viscozităţi şi capacităţile de absorbţie pentru sulf şi aceasta din cauză că, după cum au observat şi alţi cercetători [3], viscozitatea unei zguri creşte foarte repede, pe măsură ce-i sporeşte conţinutul în sulf.

Cîteva asemenea lipse de suficientă concordanţă între datele din literatură cu privire la viscozităţi şi între puterea desulfurantă, s-au constatat de altfel şi în cursul unor experimentări preliminare ale noastre, făcute la 1440°C. Este vorba aici de unele zguri cu mai puţin de 10 % alumină, care par a nu-şi exercita întreaga acţiune desulfurantă, deşi viscozitatea, indicată de literatură — pentru aceleaşi compoziţii de bază, dar în absenţa sulfului — de-abia dacă depăşeşte 6 poise.

7. *Interpretarea fizico-chimică a rezultatelor matematice.* Ecuaţiile care se obţin scriind $S = 0$, pentru fiecare din formulele (4), (5) şi (6), reprezintă ceea ce am numit, în lucrările precedente, planul de echilibru al desulfurării, la temperatura respectivă, şi aceasta atît pentru reprezentările în coordonate prismatice, despre care a fost vorba mai sus, cît şi în coordonate tetraedrice, în care cea de-a patra coordonată se referă la sulf. În cazul din urmă intervine însă, bineînţeles, în plus, şi ecuaţia de legătură

$$s + c + a + S = 100.$$

După cum lesne se poate vedea, toate aceste plane au aceeaşi urmă pe planul de bază — cu alte cuvinte pe diagrama de echilibru a sistemului SiO_2 - CaO - Al_2O_3 — şi anume dreapta care uneşte vîrful Al_2O_3 cu punctul corespunzător entităţilor $5CaO.8SiO_2$, adică 63,15 % SiO_2 şi 36,85 % CaO, în greutate.

Lucrurile se petrec aşadar ca şi cum ar fi vorba de unul şi acelaşi plan, determinat pe de o parte de dreapta în chestiune şi pe de altă parte de un punct al muchii CaO-S, care se deplasează cu atît mai sus, cu cît temperatura este mai înaltă.

Interpretarea fizico-chimică a acestei imagini geometrice este foarte simplă şi anume cea expusă deja în lucrările precedente. Zgurile lichide, cu care s-a experimentat, se dovedesc a fi alcătuite, pe lîngă alumină, din două feluri de particule materiale, dintre care unele — inactive din punctul de vedere al desulfurării — au compoziţii fixe, corespunzătoare formulei chimice $5CaO \cdot 8SiO_2$; pe cînd celelalte, de compoziţii variabile cu temperatura, cuprind calcea *desulfurantă*, sub o formă deocamdată neaparentă, dar care poate fi sau *liberă* — în stare de ioni, de molecule, ori de atomi — sau angajată, într-un mod oarecare, sub forma unor alte entităţi, mai puţin rezistente în raport cu sulful din baia metalică, cu care vine în contact zgura respectivă.

Desulfurarea se poate prin urmare atribui stabilirii unor legături între *calcea desulfurantă* şi între sulf, în proporţii variabile cu temperatura. În termenii folosiţi nu prea demult în limbajul fizico-chimic, s-ar spune că se formează, pe cale de legături chimice, un compus chimic Ca_pS_q, într-o stare de disociere cu atît mai înaintată, cu cît temperatura este mai înaltă.

8. *Chestiunea unui coeficient de repartiţia sulfului între zgură şi fontă.* Ansamblul studiilor noastre asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt duce la concluzia că proporţia de sulf, absorbită de o zgură de compoziţie dată, topită în contact — cît se poate de intim şi îndeajuns prelungit — cu o fontă sulfuroasă, se supune unei legi unice, exprimabilă printr-o ecuaţie de gradul întîi. Legea în chestiune este valabilă pentru întregul domeniu practic de compoziţie al zgurilor de furnal înalt. Variaţiile de temperatură nu se fac simţite decît prin influenţa pe care o au asupra unuia dintre coeficienţii ecuaţiei, care este el însuşi variabil în funcţie de temperatură, după o altă lege, foarte probabil cea care guvernează coborîrea punctului de topire al calcei prin efectul unor adause progresive de sulf.

Valabilitatea, dovedită experimental, a legii despre care e vorba mai sus, exclude posibilitatea de suprapunere, peste ea, a oricărei alteia. În particular, ea infirmă ipoteza existenţei unui « coeficient de repartiţie» — adică a unui raport aritmetic, determinat de legea acţiunii maselor — între proporţia de sulf din zgură şi cea din fontă, raport presupus a fi independent de cantităţile de zgură şi de fontă în prezenţă, dar variabil în funcţie de temperatura comună a acestora.

9. *Concluzii.* Rezultatele experimentale prezentate aici, ca de altfel şi ale altor cîtorva lucrări anterioare ale autorului, demonstrează că, în alcătuirea zgurilor lichide de silicaţi, intră întotdeauna nişte grupări de particule materiale — în cîte o anumită stare de excitare, ori de ionizare — asociate între ele pe baza unor legături, asupra naturii cărora nu ne putem pronunţa deocamdată. Grupările în chestiune rămîn neinfluenţate de către cel puţin unele dintre reacţiile care afectează restul masei zgurii din care fac parte, cu alte cuvinte grupările acestea nu participă la nicio reacţie.

Astfel, zgurile sintetice, de compoziţiile celor folosite în mod obişnuit în procesele din furnalele înalte — dar limitate numai la sistemul de bază SiO_2-Al_2O_3-CaO cuprind, în structura lor, nişte asemenea grupări, care rămîn inactive în acţiunea desulfurantă exercitată, de către o altă parte a acelorași zguri, asupra fontelor lichide cu care vin în contact. Aceste grupări cuprind întreaga cantitate de silice conţinută în zgură, legată — într-un mod, sau într-altul — cu proporţia de calce necesară pentru a se ajunge la o compoziţie bine determinată.

Rezultatele prezentei lucrări arată că compoziția în chestiune corespunde formulei $5CaO.8SiO_2$ și nu $4CaO.7SiO_2$, cum păreau a indica rezultatele unora dintre experimentările anterioare ale autorului.

Rezultă de aici, că, în stare lichidă, zgurile de silicați nu sînt nici *soluții perfecte*, în înțelesul pe care-l are acest termen în chimia fizică, precum nu corespund nici noțiunii de *soluții regulate*, mai de curînd introdusă în știință. Din cauza acestei stări de lucruri, cel puțin o parte din legile, principiile și concepțiile, de care face uz în mod obișnuit chimia fizică, nu se pot nici transpune și nici aplica în problemele privitoare la acțiunile zgurilor topite, fără o scrutare mai aprofundată a proceselor care intervin în cuptoarele metalurgice, căci se poate întîmpla ca natura unora dintre acestea să fie cu totul alta decît cea acceptată, pînă în prezent, pe bază de ipoteze, sau de simple tradiții.

Lucrarea de față dovedește că așa este cazul cu acțiunea desulfurantă a zgurilor lichide. Această acțiune intervine între două lichide, dintre care cel puțin unul — adică zgura — nu are structura concepută la baza legii acțiunii maselor, și a noțiunii de coeficient de repartiție, derivată din ea, astfel încît nu se pretează la aplicarea directă, și fără nici o rezervă, nici a uneia și nici a celeilalte.

Rezultatele experimentale înfățișate în cele ce preced arată că — cel puțin în lipsa oxidului de mangan și a celui feros — acțiunea desulfurantă a zgurilor privește numai o parte din calcea prezentă și anume cea care rămîne disponibilă după ce silicea prezentă este angajată, în întregime, sub forma entităților inactive despre care e vorba mai sus. În aceste condiții, cantitatea maximă de sulf pe care o poate absorbi o zgură de compoziție dată, legînd-o sub forma unor grupări $CaO_p.S_q$ — de compoziție variabilă în funcție de temperatura absolută — se poate calcula cu ajutorul relației cantitative:

$$(g\ \%) \qquad 100\ S = k_c\,(c - 0{,}583\ s),$$

în care c și s reprezintă fracțiunile procentuale ponderale ale conținuturilor zgurii în CaO și SiO_2, S este cantitatea de sulf absorbită de 100 g zgură, iar k_c un *coeficient de temperatură*, pentru care prezenta lucrare stabilește următoarele valori:

1460°C	1500°C	1550°C
$k_c = 4{,}084$	4,764	5,718

În sfîrșit, experiențele despre care este vorba în prezenta lucrare confirmă faptul, stabilit în lucrările anterioare ale autorului, că alumina prezentă în zgurile topite nu joacă nici un rol activ în desulfurare. Urmează deci că această alumină, fie că formează particule materiale independente, fie — ceea ce pare mai puțin verosimil — că ea se asociază cu silicea și cu calcea, în alcătuirea entităților lipsite de activitate chimică, despre care e vorba în cele ce preced.

Laboratorul de Metalurgie al Institutului politehnic București.
Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

ОБЕССЕРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ШЛАКОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

III. СПОСОБНОСТЬ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ SiO_2-CaO-Al_2O_3 В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПОГЛОЩАТЬ СЕРУ ПРИ 1460 И 1550°

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Продолжая исследования по обессеривающей способности шлаков доменных печей, автор расширил область температур, рассмотренных в предыдущих своих работах [1] и [2], расплавляя две новые серии синтетических шлаков — одних при 1460° и других — при 1550°.

Как и в раннее изученных случаях, которые относились к температуре 1500°, автор изготовил экспериментальные шлаки, плавя в электрической печи при каждой из вышеупомянутых температур смеси (10 г) окиси кремня, алюминия и кальция, химически чистых в присутствии синтетического чугуна (24 г) без марганца, который содержал 0,8% S. Плавление производилось в графитовых цилиндрических сосудах с внутренним диаметром 18 мм.

Цель работы состояла в определении максимального количества серы, которое могут поглотить по 100 г каждого шлака, при равновесии за счет постоянной пропорции чугуна, который в начале каждого опыта был размельчен и смешан с окисями в виде порошков; затем из смеси изготовлялись таблетки.

Результаты аналитических определений представлены для обеих серий опытов в виде квотированных проэкций (рис. 1 и 2) на треугольнике системы SiO_2—CaO—Al_2O_3. Если, наоборот, применяют объемное, призматическое изображение, их фигуративные точки размещаются в системе двух наклонных планов, по одному для каждой температуры, при которой производились опыты.

Общее уравнение такого плана, соответствующего данной температуре в трилиниарных координатах, выражается

$$100\,S = k_c\,(c - q_s s), \tag{3}$$

где S,s и c — процентные доли содержания серы в различных шлаках; k_c — величина, названная автором температурным коэффициентом количественного соотношения (3).

Численные значения этого коэффициента для каждой из изученных температур следующие:

	1460°	1500°	1550°
$k_c =$	4,084	4,764	5,718

в случае составов, выраженных в гравиметрических процентных долях, в то время как численное значение коэффициента q_s остается постоянным и равным 0,583 для всех трех случаев.

Если пользоваться молекулярными пропорциями, то же уравнение (3) принимает более наглядную форму:

$$1460° \qquad 14\,S = c - \frac{5}{8}s$$

$$1500° \qquad 12\,S = c - \frac{5}{8}s$$

$$1550° \qquad 10\,S = c - \frac{5}{8}s$$

Эти результаты подтверждают в первую очередь факт, установленный автором в предыдущих работах, что обессеривание является результатом действия только одной части присутствующего кальция в различных шлаках и, именно, той, которая остается наличной после того, как все количество присутствующего кремня связывается в виде неактивных группировок с точки зрения обессеривания. Вопрос о природе этих группировок остается пока открытым. Результаты этой работы указывают, что по крайней мере между 1460 и 1550° состав вышеупомянутых известково-кремнистых группировок остается постоянным и соответствует химической формуле $5CaO.8SiO_2$ (то-есть 63,15% SiO_2 и 35,85% CaO). Эта формула заменяет формулу — $4CaO.7SiO_2$, предложенную автором в одной из предыдущих работ [1].

С другой стороны, те же результаты подтверждают и ранее установленный факт [1], что Al_2O_3 не участвует никоим образом непосредственно в процессе обессеривания или, по крайней мере, не в области изученных температур. Она, все же, может облегчить развитие процесса, вызывая уменьшение вязкости большинства шлаков, к которым прибавляется. Весьма вероятно, что Al_2O_3 образует в расплавленных шлаках независимые материальные частицы или, что кажется менее вероятным, она участвует в образовании частиц из окиси кремня и кальция, о которых сказано выше.

CaO, оставшаяся после образования частиц $5CaO.8SiO_2$, связывается с частью имеющейся серы, образуя группировки совсем иной природы, чем группировки $CaO-SiO_2$. Последние, вероятно, аналогичны по своей природе сульфо-окисям и содержание в них серы уменьшается по мере того, как увеличивается температура.

Наконец, автор указывает, что расплавленные шлаки, ввиду того, что они содержат в своем составе сложные материальные частицы, не соответствуют условиям идеальных растворов и, даже, нерегулярных растворов; итак становится бесполезным всякий спор о существовании коэффициента распределения серы между шлаком и чугуном. Действительно понятие о коэффициенте распределения вытекает из закона действующих масс и, следовательно, его нельзя применять в случае, где этот закон становится недействительным.

POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DE HAUT-FOURNEAU

III. SUR LA CAPACITÉ D'ABSORPTION, POUR LE SOUFRE, DES LAITIERS DU SYSTÈME SiO_2-Al_2O_3-CaO, À L'ÉTAT LIQUIDE, AUX TEMPÉRATURES DE 1460°C ET 1550°C

(RÉSUMÉ)

Continuant ses recherches sur le pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau, l'auteur a élargi le domaine des températures de ses expériences antérieures [1] et [2], en faisant fondre deux nouvelles séries de laitiers synthétiques silico-calco-alumineux, dont une série à 1460°C et l'autre à 1550°C.

Ainsi que dans les cas précédemment étudiés — et qui se rapportaient à la température de 1500°C — l'auteur a préparé les laitiers d'expérience en faisant fondre, dans un four électrique, aux deux températures mentionnées plus haut, des mélanges (10 g) de silice, d'alumine et d'oxyde de calcium purs, en présence d'une fonte synthétique (24 g), non manganésée, tenant 0,8 % de S. Les récipients utilisés ont été des tubes cylindriques en graphite, de 18 mm de diamètre intérieur.

Le but poursuivi a été de déterminer la quantité maximum de soufre qui peut être absorbée par 100 g de chacun de ces laitiers, en conditions d'équilibre, aux dépens d'une proportion constante de fonte qui, à cet effet, a été pulvérisée et intimement mêlée aux différents mélanges d'oxydes, comprimés ensuite en pastilles.

Les résultats des déterminations analytiques sont représentés, dans les deux cas étudiés, sous forme de projections cotées (fig. 1 et 2), sur le triangle de référence du système SiO_2-CaO-Al_2O_3. Si, au contraire, on a recours à une représentation spatiale prismatique, leurs points figuratifs se placent dans un système de deux plans inclinés, correspondant à chacune des deux températures d'expérience.

L'équation générale d'un plan quelconque de ce genre, correspondant à une température donnée, s'écrit, en coordonnées trilinéaires:

$$100\ S = k_c\,(c - q_s s), \qquad (3)$$

S, c et s étant les fractions procentuelles des teneurs des différents laitiers en S, CaO et SiO_2, et k_c ce que l'auteur a dénommé *coefficient de température* de la relation quantitative (3).

Les valeurs numériques de ce dernier coefficient, aux trois températures étudiées jusqu'ici, sont les suivantes:

1460°C	1500°C	1550°C
$k_c = 4{,}084$	4,764	5,718

pour le cas des compositions exprimées en fractions procentuelles gravimétriques, tandis que la valeur numérique du coefficient q_s reste constante — et égale à 0,583 — dans les trois cas.

Si l'on fait usage de proportions moléculaires, la même relation prend les formes plus suggestives:

(mol %)

1460°C $\quad 14\ S = c - \frac{5}{8}\ s$

1500°C $\quad 12\ S = c - \frac{5}{8}\ s$

1550°C $\quad 10\ S = c - \frac{5}{8}\ s$

Ces résultats confirment le fait établi précédemment par l'auteur que, dans les laitiers du système ternaire SiO_2 - Al_2O_3 - CaO, à l'état liquide, la silice présente s'unit à une partie de la chaux, pour former des groupements inactifs au point de vue de la désulfuration. La composition des entités ainsi formées — et dont la nature ne peut pas encore être établie avec une certitude satisfaisante — est celle qui correspond à la formule chimique $5CaO.\ 8SiO_2$ plutôt qu'à celle qui paraissait indiquée par les résultats antérieurs ($4CaO.7SiO_2$). Dans les conditions où l'auteur a travaillé jusqu'ici — et en particulier entre les températures 1460°C et 1550°C — cette composition reste inaltérée.

Les mêmes résultats confirment un autre fait, constaté par l'auteur, au cours des recherches antérieures: c'est que l'alumine ne participe d'aucune manière directe au processus proprement dit de désulfuration ou, du moins, pas dans le domaine des températures étudiées. Elle peut cependant en favoriser le développement, du fait qu'elle diminue la viscosité de la plupart des laitiers auxquels elle est ajoutée. Vraisemblablement, l'alumine forme — dans les laitiers fondus — des particules matérielles indépendantes ou — moins probablement — elle participe à la constitution des entités calco-siliceuses dont il a été question plus haut.

La désulfuration n'est donc due qu'à la partie de la chaux qui n'est pas engagée dans la formation des groupements $5CaO.8SiO_2$. Cette *chaux désulfurante* engage, de son côté, une partie du soufre présent dans la fonte, pour former des groupements d'une nature toute autre que celle des entités calco-siliceuses, et qui paraît se rattacher à celle des oxysulfures. Leur teneur en soufre diminue lorsque la température augmente.

L'auteur montre enfin que, du fait que les laitiers fondus renferment, dans leur constitution, des particules matérielles complexes, on ne peut pas les assimiler aux *solutions parfaites*, ni même aux *solutions régulières*. Ceci rend superflue toute controverse au sujet de l'existence du prétendu « coefficient de répartition» du soufre entre le laitier et la fonte. En effet, cette notion découle de la loi d'action de masse et, par conséquent, son emploi n'est justifié que dans les cas où cette dernière est appliquable elle-même.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Traian Negrescu, *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. I. Capacitatea de absorbție pentru sulf a zgurilor silico-calco-aluminoase, la 1 500 °C.* Bul ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III, 1951, p. 385.
2. — *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. II. Capacitatea de absorbție pentru sulf a zgurilor silico-calco-magneziene la 1 500 °C.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. IV, 1952, p. 271.
3. N. V. Rulla, *Issledovanie viaskosti naturalnig şlakov.* Domez., 1935, p. 18; *Teoriia i praktika metallurghii.* 1936, nr. 1, p. 53.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr, 1, 1956

SIDERURGIE

REDUCEREA MINEREURILOR DE FIER, SIDERITE ŞI LIMONITE, DIN R.P.R.*)

DE

M. ISPAS

Gradul de reducere reprezintă o caracteristică de seamă în interpretarea unui minereu de fier. Acesta ne dă posibilitatea de a aprecia, calitativ, comportarea aproximativă a minereurilor în condiţiile practicii industriale. Aşa se explică de ce interesează în cel mai înalt grad pe metalurgi, aflarea acestui grad de reducere.

La noi în ţară nu s-au făcut pînă în prezent studii sistematice în legătură cu reducere minereurilor de fier cu hidrogen sau alt gaz reducător, avînd ca scop final folosirea minereurilor reduse — în practica furnalelor.

Ţinînd seama de aceasta, autorul prezentei lucrări, cu sprijinul şi îndrumarea profesorilor şi colegilor sovietici, a încercat, în perioada aspiranturii, să studieze unele minereuri din clasa sideritelor şi limonitelor de la noi din ţară.

Au fost studiate minereuri din clasa celor menţionate mai sus, din zăcămintele *A* şi *B* din R.P.R., creîndu-se astfel condiţiile de aprofundare a studiului pentru alte sorturi de minereuri încă neexploatate. În aceeaşi măsură şi în aceleaşi condiţii pot fi studiate şi aglomeratele de minereuri.

În lucrarea de faţă vom prezenta o parte din rezultatele obţinute în cadrul acestei lucrări.

Au fost studiate minereuri ale căror analize chimice sînt date în tablourile nr. 1 şi 2.

Tabloul nr. 1

Siderită din zăcămîntul *A*

SiO_2	Fe	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S
33,54	27,89	1,63	14,86	9,45	—	—	—
18,91	34,60	1,50	9,38	4,10	0,44	0,04	—
14,53	45,90	3,53	8,80	2,26	0,11	—	—
13,58	44,64	2,83	6,01	2,56	3,32	—	0,02

*) Prezenta lucrare reprezintă o parte din teza de disertaţie susţinută la Moscova 1952. Conducător ştiinţific prof. dr. B. V. Stark, membru corespondent al Academiei de ştiinţe U.R.S.S.

Tabloul nr. 2

Limonită din zăcămîntul *B*

SiO_2	Fe	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S
17,20	45,10	3,24	4,40	2,55	0,95	—	—
14,55	47,65	3,95	7,45	2,88	—	0,02	—
12,93	44,23	1,92	2,73	0,65	—	0,06	0,03
18,43	37,82	1,45	31,55	10,61	1,25	—	—

CONSIDERAȚII FIZICO-CHIMICE ALE PROCESELOR DE REDUCERE

Studiul reducerii și oxidării metalelor reprezintă oxizii metalici ca pe niște compuși în stare de disociere și capabili să existe numai în anumite condiții exterioare.

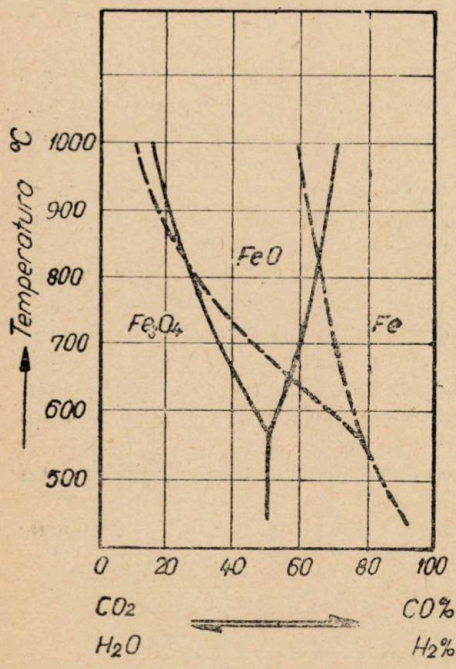


Fig. 1. — Diagrama compoziției de echilibru a fazei gazoase din sistemul Fe-O-H. (— — —) și Fe-O-C (—).

Dacă produșii de disociere sînt oxigenul gazos și faza condensată de compoziție constantă, atunci posibilitatea de existență a oxidului rezultă din ecuația.

$$K_p = PO_2 = f(T). \qquad (1)$$

Din punct de vedere termodinamic reducerea oxizilor metalici cu hidrogen sau oxid de carbon poate fi privită ca totalitatea a două procese care se petrec simultan

$$MeO \rightleftharpoons Me + 1/2\ O_2, \qquad (2)$$

$$1/2\ O_2 + R \rightleftharpoons RO, \qquad (3)$$

adică disocierea oxizilor cu eliminarea oxigenului și unirea oxigenului în fază gazoasă cu reductorul.

Reprezentarea formulei sumare, elementare de reducere, este dată de relația

$$MeO_n + R_m = Me + R_mO_n. \qquad (4)$$

În legătură cu cercetările stărilor de echilibru, literatura de specialitate semnalează diagrama de echilibru cunoscută, dată în figura 1, care reprezintă condițiile de trecere a unor oxizi superiori în oxizi inferiori în prezența hidrogenului și oxidului de carbon.

Cercetătorii și oamenii de știință sovietici, ca acad. A. A. Baikov, I. A. Sokolov, M. A. Pavlov și alții au adus un aport esențial în adîncirea părților teoretice a procesului de reducere și influența diverșilor factori asupra mecanismului acestui proces. Cu toate acestea, studiile în acest domeniu nu pot fi considerate ca epuizate.

În mod deosebit trebuie subliniată activitatea în acest domeniu a lui G. I. Ciufarov.

Există două puncte de vedere în legătură cu mecanismul reacţiei:

Unul se bazează pe teoria « celor două stadii », iar al doilea pe teoria « adsorbţio-autocatalitică ».

Deşi ambele teorii prezintă desfăşurarea procesului ca petrecîndu-se diferit, din punct de vedere termodinamic, ele coincid şi dau una şi aceeaşi ecuaţie sumară stoechiometrică.

În fondarea teoriei adsorbţio-autocatalitică, un rol de seamă l-a avut G. I. Ciufarov.

DESCRIEREA INSTALAŢIEI

Instalaţia care ne-a servit la efectuarea experienţelor este dată în figura 2.

Părţile mai importante sînt:

Sistemul de reacţie, format din tubul de cuarţ *20*, în care se află un coşuleţ cu

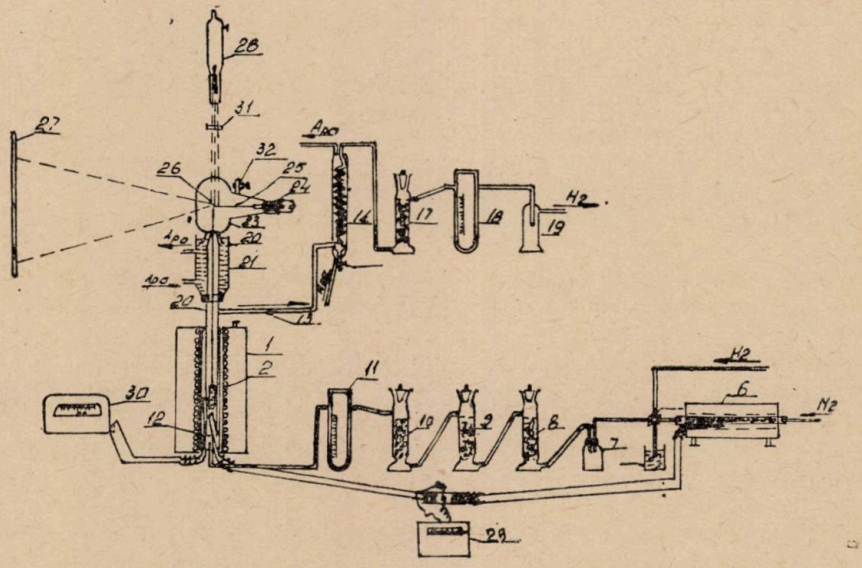


Fig. 2. — Instalaţia pentru studiul reducerii minereurilor de fier.

minereul de studiat *2*, înconjurat fiind de cuptorul electric *1*, care serveşte drept sursă de căldură.

De asemenea, clopotul *23*, executat din sticlă de molibden, în care se găseşte tot sistemul de cîntărire, format dintr-o lamelă de oţel etalonată *25*, la capătul căreia se găseşte o oglindă *26*, care proiectează lumina căzută de la o sursă *28*, pe un ecran etalonat *27*.

Vaporii de apă formaţi se elimină din sistem şi se condensează în răcitorul *14*.

Metoda de lucru. Principiul de lucru nu diferă de al altor instalaţii asemănătoare. Se caracterizează însă prin aceea că minereul, odată introdus în spaţiul de reacţie pentru experimentare, poate fi urmărit în timpul experienţelor

chiar în acest spațiu. De asemenea nu necesită nici o manevră specială la cîntărirea pierderilor suferite în timpul procesului.

Aceste pierderi sînt exprimate direct în timp, pe ecranul *27*, cunoscînd astfel în orice moment pierderea intervenită în greutatea minereului prin reducere.

Gazul reducător folosit a fost hidrogenul.

Sistemul a fost spălat înainte și după experimentare cu azot.

Desfășurarea experiențelor. Pentru obținerea rezultatelor comparabile, au fost efectuate experiențe cu siderite și limonite din zăcămintele *A* și *B*.

Experiențele au fost efectuate în următoarele cazuri:

1) Creșterea uniformă a temperaturii de la 300 la 850°C.

2) La temperaturi constante: 550, 650, 750 și 850°C.

3) Cu folosirea minereului în stare crudă și prăjită.

Greutatea minereului pentru experimentare a fost de circa 20 g.

Prăjirea minereului s-a făcut în cuptor cu mufă la temperatura de 950°C cu menținerea la această temperatură timp de două ore și jumătate, urmată fiind de o răcire lentă.

Compararea minereului crud și prăjit s-a făcut în condiții asemănătoare.

S-au făcut încercări și în ceea ce privește disociația carbonaților. Atît în procesul descompunerii cît și la reducere, vitezele proceselor respective s-au determinat prin pierderea de greutate în unitatea de timp.

Aceeași ordine s-a păstrat în cazul limonitelor.

Sfîrșitul procesului s-a determinat după următorii indici:

1) Oprirea deplasării razei de lumină pe ecranul etalon *27*.

2) Egalarea vitezei gazului la reometrul de intrare *11* și ieșire *18*, din instalație.

Date experimentale. Dezvoltarea metodicii procesului de reducere a dat posibilitatea să se urmărească fenomenul descompunerii și reducerii în timp și să se construiască curbele corespunzătoare.

Rezultatele experiențelor noastre, obținute la descompunerea sideritelor din R.P.R., în curent de azot, la temperatură crescîndă, sînt reprezentate în figurile 3 și 4.

Ele arată că descompunerea sideritei la temperaturi mai scăzute de 400 °C este foarte mică, dar cu creșterea temperaturii, ea se accentuează, ajungînd foarte intensă în limitele 500—600 °C.

În experiențele noastre durata descompunerii nu a depășit 20—30 de minute. Reducerea sideritei prăjite începe în jurul temperaturii de 380 °C, cu alte cuvinte, cînd descompunerea abia a început.

Reducerea sideritei se poate desfășura pe măsura descompunerii sale. Se reduce acea parte a magnetitei, care se obține ca rezultat al reacției de descompunere, ce se petrece conform ecuației

$$3\,FeCO_3 = Fe_3O_4 + CO + CO_2; \quad \Delta H_{298} = 69{,}170 \text{ cal.}$$

La 750 °C, și mai ales la 850 °C, se produce o ușoară sinterizare.

La temperaturi ridicate, după 15—20 de minute, procesul reducerii poate fi considerat pe sfîrșite.

În figura 5 se compară aspectul curbei de reducere la 550° între siderita crudă și prăjită. Din figură se constată că în stare prăjită pentru această temperatură minereul se reduce mai bine. Astfel, după 10 minute de la începerea experienței reducerea minereului prăjit reprezintă 28 %, pe cînd a minereului crud abia 18%.

Prin ridicarea temperaturii, diferența între gradul de reducere al sideritei crude și al celei prăjite devine tot mai puțin sensibilă.

Influența temperaturii asupra desfășurării procesului se poate urmări pe figurile 6 și 7.

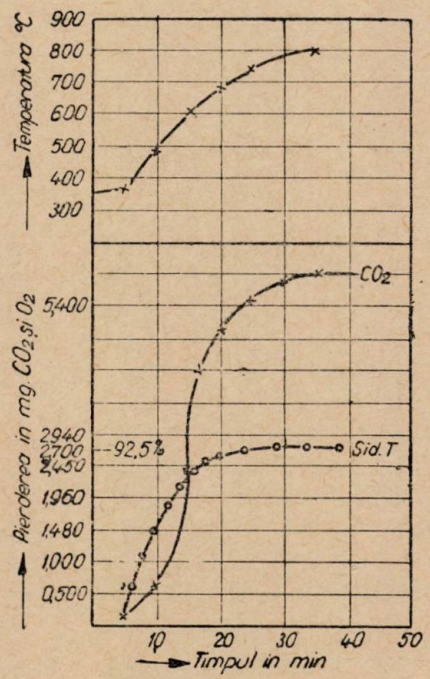


Fig. 3. — Descompunerea și reducerea sideritei T: × = descompunere; ⊙ = reducere.

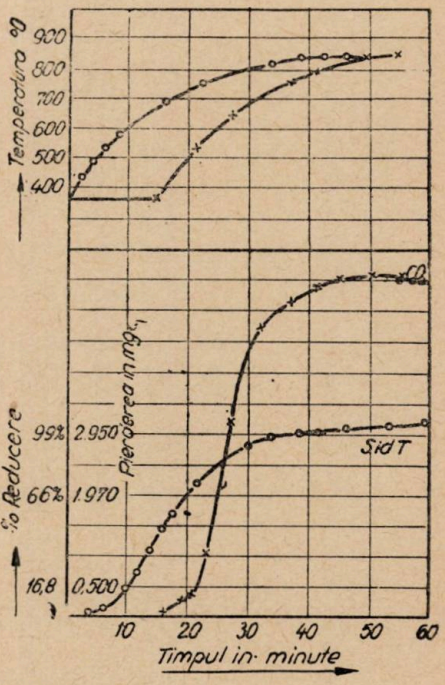


Fig. 4. — Diagrama descompunerii și reducerii sideritei T: × = descompunere; ⊙ = reducere.

De asemenea, în tabloul nr. 3 se vede că pentru același minereu, după primele 5 minute există o deosebire sensibilă în mersul reducerii, diferență provocată de creșterea temperaturii.

Tabloul nr. 3

Rezultatele procesului de reducere la temperaturi diferite pentru minereul *A*

Denumirea minereului	Starea	Temperatura de experimentare °C	Procentul de reducere %	Granulația mm	Viteza gazului l/min
Siderita *A*	prăjit	550	14,3	4	0,5
,,	,,	650	23,5	,,	,,
,,	,,	750	29,0	,,	,,
,,	,,	850	37,5	,,	,,

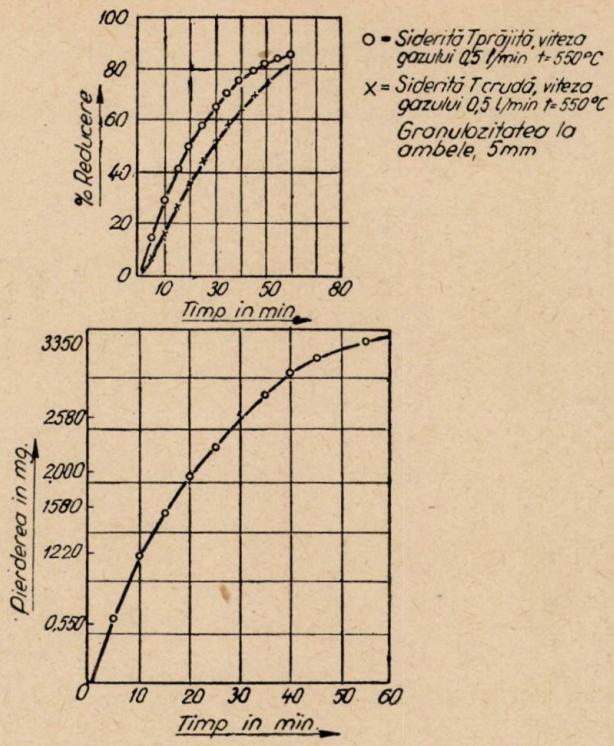

O = Siderită T prăjită, viteza gazului 0,5 l/min t = 550°C
X = Siderită T crudă, viteza gazului 0,5 l/min t = 550°C
Granulozitatea la ambele, 5mm
% Reducere
Timp in min
Pierderea in mg.
Timp in min

Fig. 5. — Compararea reducerii minereului prăjit și crud.

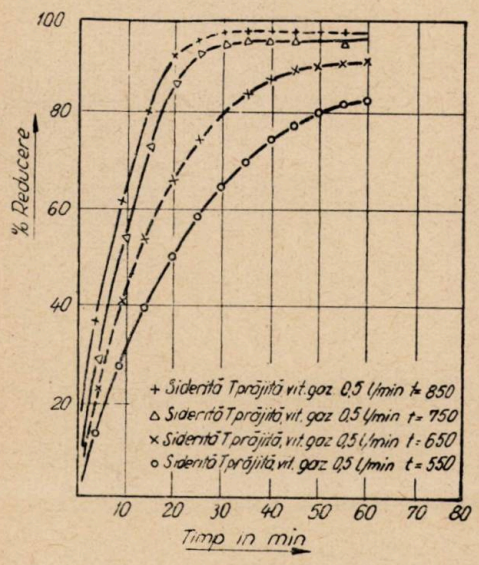

% Reducere
+ Siderită T prăjită, vit. gaz 0,5 l/min t = 850
△ Siderită T prăjită, vit. gaz 0,5 l/min t = 750
× Siderită T prăjită, vit. gaz 0,5 l/min t = 650
○ Siderită T prăjită vit. gaz 0,5 l/min t = 550
Timp in min

Fig. 6. — Influența temperaturii la reducerea unei siderite.

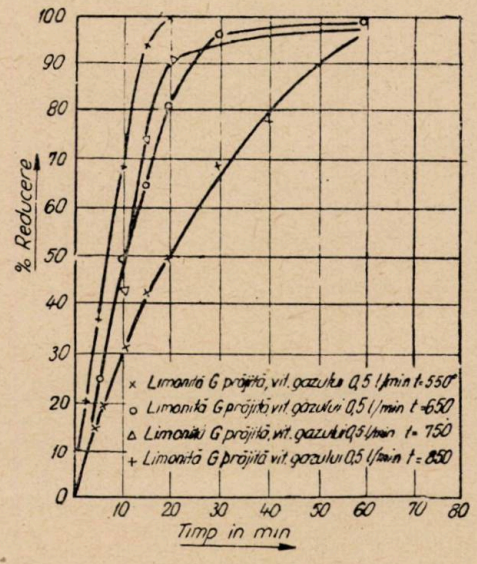

% Reducere
× Limonită G prăjită, vit. gazului 0,5 l/min t = 550°
○ Limonită G prăjită vit. gazului 0,5 l/min t = 650
△ Limonită G prăjită, vit. gazului 0,5 l/min t = 750
+ Limonită G prăjită vit. gazului 0,5 l/min t = 850
Timp in min

Fig. 7. — Influența temperaturii la reducerea unei limonite.

Atît pentru minereul din zăcămîntul *A*, cît şi pentru cel din zăcămîntul *B*, condiţiile de experimentare au fost asemănătoare.

Figura 8 reprezintă cinetica procesului de reducere a sideritei din zăcămîntul *A* (*T*); *B* (*G*) şi a limonitei *B* (*G*) la temperaturile 550 şi 750 °C la o granulaţie cuprinsă între 6—15 mm şi o viteză a gazului reducător de 0,5 l/min.

Se constată că procentul maxim de reducere se realizează în primele 10 minute atît la temperaturi scăzute cît şi la cele ridicate.

Viteza de reacţie la început creşte, ajunge la un maximum, iar apoi, în funcţie de temperatură, coboară cu viteze diferite.

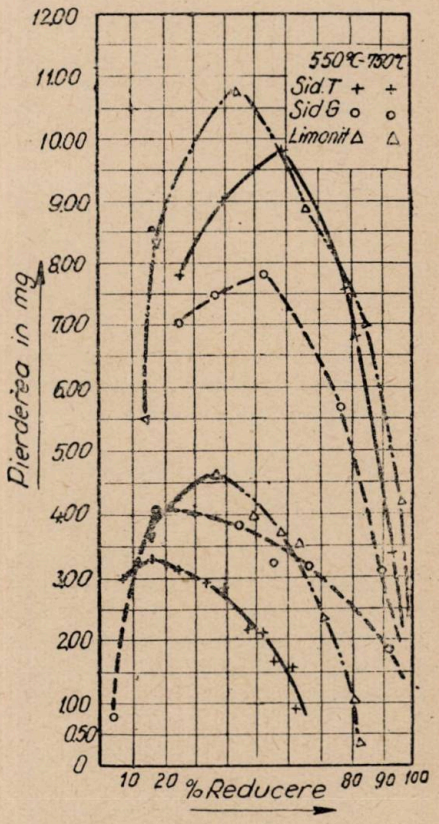


Fig. 8. — Diagrama reprezentînd cinetica procesului de reducere la temperatura de 550 şi 750°C.

DISCUŢIA REZULTATELOR

În legătură cu reducerea sideritelor, afară de cîteva articole întîlnite în revistele sovietice de specialitate, s-a scris destul de puţin.

Chiar dacă ele există, atunci discuţia se poartă mai mult în jurul sideritelor prăjite.

Din studiul făcut asupra minereurilor menţionate, în condiţiile de lucru şi aparatură folosită se pot trage unele concluzii.

1. Metoda de lucru folosită şi construirea instalaţiei din figura 2 permite a se observa în mod continuu desfăşurarea procesului de reducere.

Prin aceasta a fost posibil să se ajungă la rezultate bune, şi pe baza unui număr important de date experimentale s-a putut studia mersul procesului de reducere în timp.

2. Prăjirea minereului are o influenţă pozitivă asupra desfăşurării procesului de reducere, la temperaturi scăzute. La temperaturi ridicate de reducere (750—850 °C) rolul prăjirii prealabile influenţează în măsură mai mică. La temperatura de 650 °C minereul prăjit se reduce mai rău decît cel crud.

3. Descompunerea sideritelor începe la temperatura de 390 °C şi se desfăşoară mai intens la 550—600 °C.

4. Creşterea temperaturii la care se face reducerea măreşte viteza procesului şi gradul reducerii minereului după un timp egal de la începerea reacţiei. Excepţiile întîlnite de la această regulă îşi găsesc explicaţie prin acţiunea fenomenului de sinterizare a minereului la temperaturi înalte.

La temperaturile de 850 °C s-a observat o uşoară sinterizare a minereului.

5. Siderita crudă se reduce mai repede decît limonita din zăcămîntul *B*. În stare prăjită o mai bună reductibilitate a dat limonita *B*.

6. Fenomenele observate în timpul desfășurării proceselor de reducere își găsesc explicație în cadrul teoriei adsorbțio-autocatalitice a mecanismului de reducere, ținînd seamă de procesele de difuzie.

★

Aduc pe această cale cele mai sincere și călduroase mulțumiri conducătorului științific prof. B. V. Stark, membru corespondent al Academiei de științe U.R.S.S., docentului S. I. Filipov, precum și colegilor sovietici I. I. Kiriușkin, V. Iakovlev, J. Kazacikov, V. Gh. Strahov, care nu au precupețit nici timp, nici efort pentru sprijinirea terminării în bune condiții a temei alese.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД, СИДЕРИТОВ И ЛИМОНИТОВ В РНР

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая статья представляет исследование, проведенное над железными рудами, сидеритами и лимонитами РНР, с учетом различных параметров, которые могли бы повлиять на поведение железных руд.

Работа была выполнена под руководством проф. Б. В. Старка Московского института стали имени И. В. Сталина.

Подобные работы в стране еще не проводились.

Результаты выполненного исследования всецело подтверждают предположения в связи с поведением вышеупомянутых руд; следует отметить, что эти последние служат в то же время и эталоном в некоторых исследованиях, объектом которых являются бедные железом руды РНР и которые проводятся в настоящем в рамках Исследовательского центра Академии РНР.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма равновесного состава газовой фазы системы Fe-O-H (— — —) и Fe-O-C. (-).

Рис. 2. — Установка для исследования восстановления железных руд.

Рис. 3. — Разложение и восстановление сидерита «Т»: + разложение; 0 восстановление.

Рис. 4. — Диаграмма разложени и восстановлени сидерита «Т»: + разложение; 0 восстановление.

Рис. 5. — Сравнение восстановления обожженной и необожженной руды.

Рис. 6. — Влияние температуры при восстановлении сидерита.

Рис. 7. — Влияние температуры при восстановлении лимонита.

Рис. 8. — Диаграмма кинетики процесса восстановления при температуре 550 и 750°.

SUR LA RÉDUCTION DES MINERAIS DE FER, SIDÉRITES ET LIMONITES, DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

(RÉSUMÉ)

L'étude présente des recherches sur les minerais de fer, sidérites et limonites, qui sont exploités dans la République Populaire Roumaine. Dans cette étude on a essayé d'établir le comportement de ces minerais pendant leur réduction à des températures, granulations et débits du gaz réducteur variables. L'auteur a utilisé pour ces recherches des sidérites brutes et grillées. Les expériences ont demontré que le commencement de la réduction est caractérisé par un plus haut degré de réduction pour la sidérite grillée. Toutefois cette différence n'est plus sensible après un certain temps de maintien à des températures déterminées.

Au cours des recherches, l'auteur a constaté qu'après 10 minutes à 550°C la sidérite grillée a été réduite de 30 % alors que, à l'état brut, elle n'est réduite que de 19%. Au bout de 30 minutes, la première est réduite de 65 % et la seconde de 53 % seulement. Au bout de 60 minutes les deux sidérites ont été réduites de 82 %. On observe le même comportement pour les températures de 650 °C; 750 °C et 850°C. La granulation utilisée a atteint jusqu'à 20 mm et le débit du gaz a été de 0,5 l/min.

Les graphiques présentés caractérisent encore mieux les minerais qu'on n'avait jusqu'à présent pas étudié à ce point de vue.

Cette étude a été effectuée sous la direction du professeur dr. B. V. Stark, membre correspondant de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., de l'Institut de l'Acier « I. V. Staline » de Moscou.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de la composition d'équilibre de la phase gazeuse du système Fe-O-H. (— — —) et Fe-O-C (—).

Fig. 2. — Installation pour l'étude de la réduction des minerais de fer.

Fig. 3. — Décomposition et réduction de la sidérite T: + = décomposition; 0 = réduction.

Fig. 4. — Diagramme de la décomposition et de la réduction de la sidérite T: + = décomposition; 0 = réduction.

Fig. 5. — Comparaison de la réduction du minerai grillé et cru.

Fig. 6. — Influence de la température sur la réduction d'une sidérite.

Fig. 7. — Influence de la température sur la réduction d'une limonite.

Fig. 8. — Diagrame représentant la cinétique du processus de réduction aux températures de 550° et 750 °C.

BIBLIOGRAFIE

1. Baikov A. A., Metallurg., 1926, nr. 3.
2. Esin O. A. i Geld P. V., *Fiziceskaia himia pirometallurghiceskih proţesov*. Metallurghizdat, Moscova, 1950, partea I.
3. Pavlov M. A. *Metallurghia ciuguna. Domenie proţessi*. GNTI, 1945, ed. a II-a, partea I.
4. Pohvisnev A. N., Domez, 1931, nr. 6, p. 83.
5. Pohvisnev A. N. i Goncearevski, Stal, 1953, nr. 10, p. 9.
6. — *Vosstanovimost jeleznih rud Krivovoroga*. Harkov, 1936.
7. Rostovţev S. T., *Teoria metallurghiceskih proţessov*. Metallurghizdat, Moscova, 1944.
8. Sokolov I. A., *O vostanovimosti jeleznih rud*. Sverdlovsk, 1927, ed. a II-a, p. 45.
9. Starck B. V. *Proizvodstvo gubciatovo jeleza*. Metallurghizdat, Moscova, 1935.
10. Tilev L. M., Izv. A. N. SSSR; OTN 1948, nr. 5, p. 673.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

METALURGIA METALELOR NEFEROASE

EXTRAGEREA NICHELULUI PE CALE HIDROMETALURGICĂ DIN MINEREURILE DIN R.P.R.

PROCEDEUL AMONIACAL

DE

AL. LUPU şi ANA BOIANGIU

În vederea extragerii nichelului din minereuri, trebuie să se ţină seama de o serie de proprietăţi fizico-chimice, termodinamice pe care le prezintă pe de o parte nichelul şi compuşii săi, iar pe de altă parte elementele însoţitoare din minereu.

Metodele de extragere a nichelului din minereuri variază foarte mult cu natura minereurilor,cu conţinutul în nichel şi cu conţinutul în metale însoţitoare. În R.P.R., singura materie primă cu un conţinut de nichel, care ar permite o valorificare a lor îl constituie numeroasele serpentine răspîndite în diversele regiuni ale ţării. Ele constituie un minereu foarte complex şi problema prelucrării lor trebuie privită şi sub aspectul valorificării elementelor însoţitoare pentru a asigura o rentabilitate cît mai mare. După conţinutul scăzut în nichel (0,2—0,3 % Ni), serpentinele se clasifică ca minereuri « sărace ».

Analiza chimică indică următoarea compoziţie a două tipuri de serpentine:

Ni	0,18— 0,24%	Ni	0,17— 0,22%
Cr	0,4 — 0,5 %	Cr	0,5 — 0,6 %
Fe_2O_3	8 —12 %	Fe_2O_3	7 —12%
MgO	37 %	MgO	38 — 29,5%
CaO	0,5 — 1 %	CaO	0,2 —1,5 %
S	0,2 — 0,6 %	S	0,1 — 0,2 %
SiO_2	34 —37 %	SiO_2	34 —38 %
Al_2O_3	0,5 — 2,5 %	Al_2O_3	0,7 —2,5 %
Cu	—	Cu	—
P. C.	12 —18 %	P. C.	13 —18 %

Analiza calcografică arată următoarele:

Serpentina este grăunţoasă şi foarte variată în ceea ce priveşte culoarea ei, mergînd de la verde-gălbui la verde-cenuşiu, negricios. La microscop, în aceste serpentine, se pot identifica următoarele minerale: *antigorit* ($3MgO.3SiO_2.2H_2O$), care este predominant; *magnezita* (CO_3Mg) care provine din serpentină prin acţiunea apelor carbonate; *magnetită* (Fe_3O_4), în grăunţi de diverse mărimi bine formaţi; *cromită* (Cr_2O_3FeO), tot în grăunţi de diverse mărimi; *sulfura de nichel – pentlandita* (FeNi) S;

crizotilul ($3MgO.3SiO_2.2H_2O$), *talcul* $Mg(OH)_2\ Si_4O_{10}$); *cuarțul* (SiO_2) și *limonita* ($Fe_2O_3.4H_2O$).

Trebuie remarcat faptul că sulfurile de nichel apar în masa serpentinei foarte fin diseminate și în grăunți de magnetit, dar niciodată în cei de cromit.

Din studiul microscopic se pot trage următoarele concluzii:

1) Serpentina conține nichelul parțial sub formă de sulfură (identificată în cantitate foarte mică).

2) Conținutul redus în sulfuri face ca minereul respectiv să nu se preteze la o preparare prin flotație.

3) Serpentina nu conține Cu, deci nu se poate prelucra ca un minereu complex de tip obișnuit.

4) Oxidul de magneziu se află în cantități mari provenit din serpentine, magnezit și talc.

5) Fierul se găsește în mare parte în formă de magnetită.

6) Cea mai mare parte a nichelului se află ca oxid.

Încercările de separare magnetică a serpentinei fin măcinate, făcute sub presupunerea că s-ar separa o dată cu magnetita, au dat fracțiuni cu un conținut mai bogat de 0,4—0,7 % Ni, însă aceste fracțiuni cînd sînt mai bogate în nichel (0,5 — 0,7 %) nu reprezintă decît 2—2,6 % din materialul inițial sau 8—10 % cînd fracțiunea este mai săracă în nichel (0,3—0,4 %).

Metodele de prelucrare a minereurilor de nichel se găsesc descrise în lucrările lui A. A. Țeidler [10] și [11], Melnițki [3], Smirnov [9], D. M. Cijikov [1].

Metodele pirometalurgice descrise se referă la minereuri cu conținut mai mare în nichel (0,8—1 % Ni) și, în general, zgurile care rezultă prin prelucrarea acestor minereuri conțin nichel în proporție de 0,2 — 0,3 %.

Metodele electrometalurgice, mai puțin expuse în literatură, sînt indicate în general pentru minereuri cu conținut mai bogat în nichel (1—2 % Ni). Studiile efectuate la noi în țară au arătat posibilități de extragere a feronichelului cu conținut de 3—10 % Ni din serpentinele din țară, cu un randament de 40—70 %, utilizîndu-se fondanți ieftini, însă necesitînd un consum mare de energie (1 000 —1 200 kWh/t minereu)

Metodele hidrometalurgice descrise în literatură se referă, de asemenea, la minereuri cu conținut mult mai ridicat decît în serpentinele noastre. Aplicarea metodelor hidrometalurgice în extragerea nichelului este de dată relativ recentă, bazîndu-se pe proprietățile nichelului de a avea o comportare asemănătoare cu a cuprului, față de diverșii reactivi.

Metoda de extragere cu acid sulfuric se bazează pe dizolvarea nichelului metalic și a oxidului de nichel în acest reactiv,

$$NiO + SO_4H_2 = SO_4Ni + H_2O$$

Metoda amoniacală se bazează pe puterea de dizolvare a amoniacului și a carbonatului de amoniu în prezența aerului, asupra nichelului metalic și oxidului de nichel,

$$NiO + 2NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 = Ni(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

Complexul amoniacal de nichel nu mai poate dizolva o nouă cantitate de nichel, așa cum se întîmplă în cazul complexului cupric amoniacal, care trece în complex cupros amoniacal și care în prezența amoniacului, a carbonatului de amoniu și a aerului, trece din nou în complex cupric, capabil să dizolve noi cantități de cupru.

Posibilități de utilizare a metodelor pentru serpentine sărace și alegerea metodei. În vederea extragerii nichelului, serpentinele din R.P.R. s-ar putea prelucra prin una din cele trei metode expuse mai sus:

Metode pirometalurgice posibile:

a) Obținerea feronichelului, cu ajutorul cuptorului electric sau a cuptorului rotativ;

b) topirea pentru mată, după ce materialul va fi sulfurat.

În primul caz se va obține un material imediat utilizabil, un feronichel cu 2—10 % Ni. Se va recupera circa 30—40 % din fierul existent sub formă de feroaliaj. Procedeul ar fi rentabil numai în cazul unui preț redus al energiei electrice, realizabil doar în cazul folosirii energiei electrice obținute pe cale hidraulică.

Dezavantajul procedeului prin sulfurarea materialului constă în consumul foarte mare de pirită, deci de sulf, atît de necesar pentru obținerea acidului sulfuric. În cazul folosirii sulfatului de calciu pentru sulfuri, s-ar utiliza cantități mari, ceea ce ar mări mult volumul minereului de prelucrat.

Metodele hidrometalurgice sînt rentabile numai în cazul recuperării reactivului; metoda amoniacală este cea mai indicată, cu atît mai mult, cu cît a dat rezultate bune și în cazul minereurilor sărace de cupru cu un conținut de 0,4—0,7 % Cu, obținîndu-se un steril cu 0,09—0,1% Cu, deci un randament de extragere de 75—80 %, ceea ce pentru nichel ar corespunde unui randament de extragere de 50—60 %.

Metoda cu H_2SO_4, aplicată serpentinelor romînești din cauza conținutului ridicat în MgO (38—40 %) al acestora are un consum mult mai mare de reactivi, decît cel indicat în literatură pentru tratarea unor minereuri cu conținut redus de magnezie.

Dacă examinăm procedeele posibile de aplicare la serpentinele noastre, obținem datele din tabloul nr. 1 asupra consumurilor specifice mai importante.

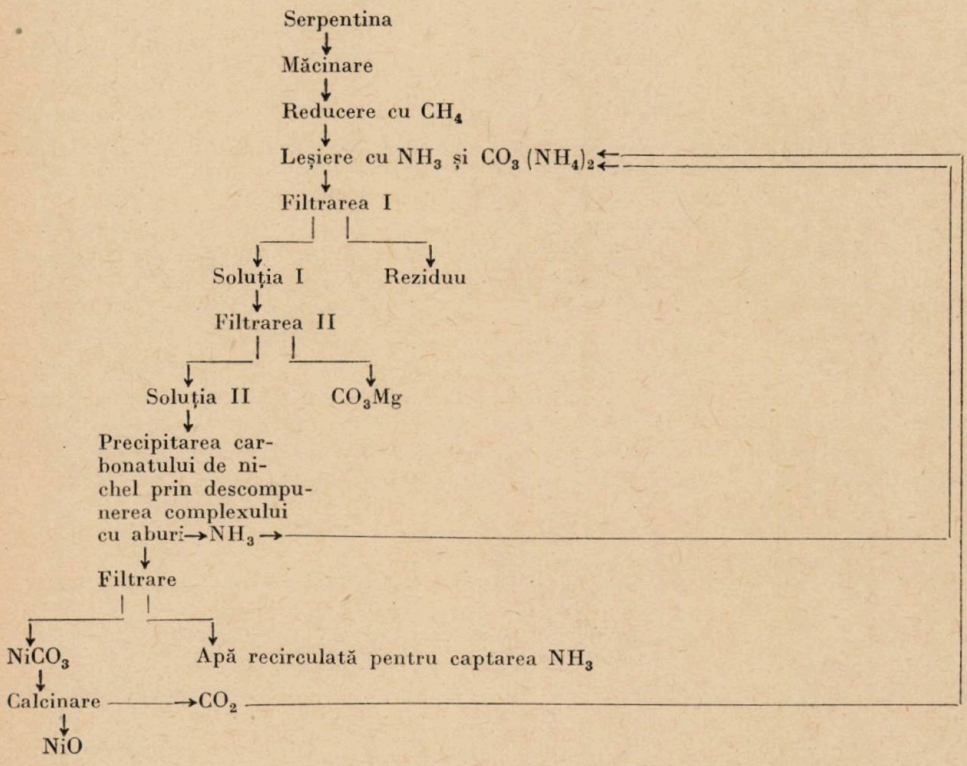
Tabloul nr. 1

Date comparative cu privire la procedeele de extragere a nichelului

Procedeul	Serpentina kg/kg Ni	Energie kWh/kgNi	Materiale auxiliare kg/kg Ni	Instalații pentru 1 tonă Ni pe zi
Topire în Water Jacket și convertizare	700	50—100	200—700 FeS 200—700 $CaSO_4$	Circa 20 aparate Dwight Lloyd din Firiza 10 cuptoare Water-Jacket a 3—5 m² secțiune
Topire în cuptor electric	1 000	1 000—1 200	10 CaF_2 100 Na_2CO_3 100 CaO	
Procedeul Renn	700	50—100	200—300 kg Combustibil	3 cuptoare rotative a circa 60 m lungime, separatoare magnetice și restul instalațiilor auxiliare
Procedeul cu H_2SO_4	700	100—200	600—700 H_2SO_4	Vase de dizolvare căptușite cu plumb
Procedeul cu H_2SO_4 și obținerea pe cale electrolitică a MgO	700	2 000	60—70 H_2SO_4	Vase de dizolvare căptușite cu plumb; circa 60 000—70 000 kW + instalațiile de curent continuu și instalația pentru electroliză
Procedeul amoniacal	1 200	50—100	0,5—1 NH_3	Circa 1000 kW; instalație pentru reducere (cuptor) pentru lesiere și recuperarea amoniacului

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Din analiza principiului metodei, indicat mai înainte, şi în urma încercărilor preliminare, s-a ales următoarea schemă de prelucrare a serpentinelor în laborator:



Măcinarea s-a făcut la diferite granulaţii, iar reducerea în cuptor rotativ cu ajutorul gazului metan. Leşierea s-a făcut cu agitare mecanică în vase mari de sticlă de 5 l. Operaţiile iniţiale s-au făcut fără agitare în vase de 10 l cu 1 kg serpentină.

Pentru stabilirea condiţiilor optime s-au studiat următorii factori:

1. *Gradul de măcinare a serpentinei.* Leşierile făcute cu material de granulaţie cuprinsă între 36 şi 4 900 ochi/cm ^{2}, au arătat că randamentul de extracţie creşte cu fineţea materialului, fapt care se poate urmări pe graficul din figura 1 şi în tabloul nr. 2. Întrucît această creştere este mai importantă la început, pentru granulaţii înaintate fiind din ce în ce mai mică, considerente de ordin economic fac să fie suficientă o măcinare pînă la fineţea de 4 900 ochi/cm ^{2}.

2. *Tratamentul preliminar în vederea obţinerii nichelului în formă de NiO.* Această operaţie de obţinere a nichelului în formă solubilă în amoniac, s-a făcut prin supunerea minereului la:

a) oxidare simplă;
b) oxidare urmată de reducere;
c) reducere simplă.

Din examinarea tabloului nr. 3 se poate constata că randamentul de extragere optim s-a obţinut în cazul cînd materialul a fost supus numai unei prăjiri reducătoare. Temperatura de reducere optimă s-a dovedit a fi între 620 şi 650°C. La temperaturi mai mari, soluţiile rezultate conţin şi fier, iar randamentul de extracţie în nichel scade.

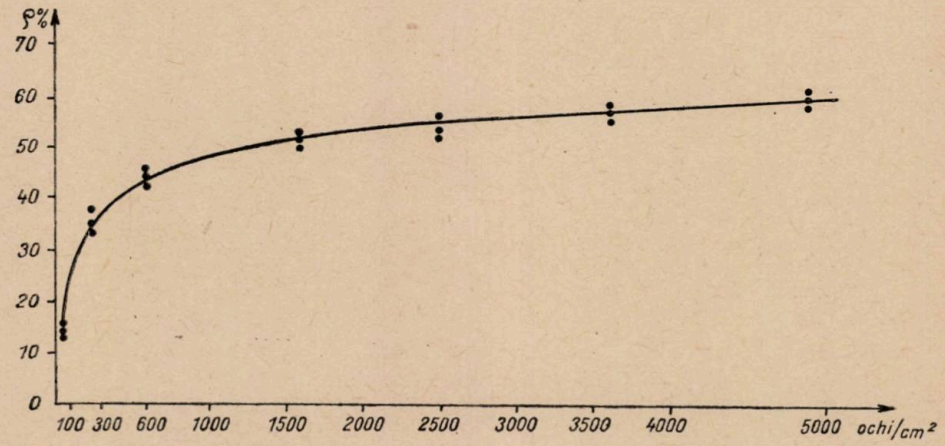


Fig. 1. — Variaţia randamentului în funcţie de gradul de măcinare a materialului.

În tabloul nr. 4 şi graficul din figura 2 se poate urmări variaţia randamentului de extragere cu temperatura de reducere.

De asemenea, randamentul de extragere, după cum reiese din rezultatele încer-

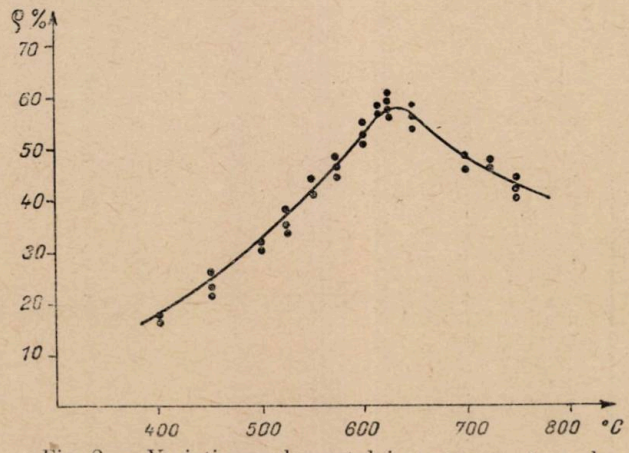


Fig. 2. — Variaţia randamentului cu temperatura de reducere. Finețea serpentinei: 4900 ochi/cm².

cărilor înscrise în tablourile nr. 5 şi 6, variază cu durata reducerii, fiind maxim în cazul reducerii serpentinei timp de 8 ore. Curba de variaţie a randamentului de extragere cu durata reducerii, conform datelor din tablourile nr. 5 şi 6, este redată în figura 3 pentru cazul unui material de granulaţie 576 ochi/cm² şi în graficul din figura 4 pentru cazul unui material de granulaţie 4 900 ochi/cm².

Tabloul nr. 2

Variaţia randamentului în funcţie de gradul de măcinare a serpentinei

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulaţie ochi/cm²	Concentraţia				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
1 000	—	—	620	8	36	15	6,5	174	30	1/2	28	13
1 000	—	—	620	8	36	15	6,5	174	30	1/2	28	14,5
1 000	—	—	620	8	36	15	6,5	174	30	1/2	28	16
1 000	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	32,5
1 000	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	35
1 000	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	37
1 000	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	42
1 000	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	43,5
1 000	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	45
1 000	—	—	620	8	1 600	15	6,5	174	30	1/2	28	49
1 000	—	—	620	8	1 600	15	6,5	174	30	1/2	28	51
1 000	—	—	620	8	1 600	15	6,5	174	30	1/2	28	53
1 000	—	—	620	8	2 500	15	6,5	174	30	1/2	28	51
1 000	—	—	620	8	2 500	15	6,5	174	30	1/2	28	52,5
1 000	—	—	620	8	2 500	15	6,5	174	30	1/2	28	55
1 000	—	—	620	8	3 600	15	6,5	174	30	1/2	28	54
1 000	—	—	620	8	3 600	15	6,5	174	30	1/2	28	56
1 000	—	—	620	8	3 600	15	6,5	174	30	1/2	28	57
1 000	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	56,5
1 000	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58
1 000	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60

Tabloul nr. 3

Variația randamentului de extragere în funcție de tratamentul preliminar al serpentinei

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
1 000	600	5	—	—	576	15	6,5	174	30	1/2	28	2
1 000	600	8	—	—	576	15	6,5	174	30	1/2	28	5
1 000	400	4	500	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	17
1 000	400	4	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	16
1 000	400	4	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	18,5
1 000	500	4	500	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	17
1 000	500	4	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	20
1 000	500	4	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	25
1 000	600	4	500	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	22
1 000	600	4	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	28
1 000	600	4	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	24
1 000	400	8	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	19
1 000	500	8	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	25
1 000	600	8	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	28
1 000	700	8	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	22
1 000	700	8	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	18
1 000	800	8	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	10
1 000	800	8	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	15
1 000	—	—	500	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	38
1 000	—	—	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	42,5
1 000	—	—	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	44
1 000	—	—	600	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	45
1 000	—	—	700	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	35

Tabloul nr. 4

Variația randamentului de extragere în funcție de temperatura de reducere a serpentinei

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	400	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	16
500	—	—	400	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	18
500	—	—	450	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	21
500	—	—	450	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23
500	—	—	450	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23,5
500	—	—	450	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	26
500	—	—	500	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	30
500	—	—	500	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	32
500	—	—	500	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	30
500	—	—	525	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	33
500	—	—	525	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	35
500	—	—	525	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	38
500	—	—	550	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	41
500	—	—	550	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	44
500	—	—	575	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	44
500	—	—	575	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	45,5
500	—	—	575	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	48
500	—	—	600	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50
500	—	—	600	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	52
500	—	—	600	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	54,5
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	56
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58
500	—	—	625	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55,5
500	—	—	625	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	57
500	—	—	625	8	4900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
500	—	—	625	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
500	—	—	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	53
500	—	—	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55
500	—	—	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58
500	—	—	700	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	45
500	—	—	700	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	47
500	—	—	725	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	46
500	—	—	725	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	47
500	—	—	750	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	40
500	—	—	750	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	43

Tabloul nr. 5

Variația randamentului de extragere în funcție de durata reducerii în cazul unei serpentine de granulație 576 ochi/cm²

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
1 000	—	—	620	3	576	10	4,5	116	20	1/2	28	15
1 000	—	—	620	3	576	10	4,5	116	20	1/2	28	19
1 000	—	—	620	3	576	10	4,5	116	20	1/2	28	21
1 000	—	—	620	4	576	10	4,5	116	20	1/2	28	20
1 000	—	—	620	4	576	10	4,5	116	20	1/2	28	21,5
1 000	—	—	620	4	576	10	4,5	116	20	1/2	28	20
1 000	—	—	620	5	576	10	4,5	116	20	1/2	28	21
1 000	—	—	620	5	576	10	4 5	116	20	1/2	28	22,5
1 000	—	—	620	5	576	10	4,5	116	20	1/2	28	25
1 000	—	—	620	6	576	10	4,5	116	20	1/2	28	25,5
1 000	—	—	620	6	576	10	4,5	116	20	1/2	28	27
1 000	—	—	620	6	576	10	4,5	161	20	1/2	28	28,5
1 000	—	—	620	7	576	10	4,5	116	20	1/2	28	28
1 000	—	—	620	7	576	10	4,5	116	28	1/2	28	29
1 000	—	—	620	7½	576	10	4,5	116	20	1/2	28	29
1 000	—	—	620	7½	576	10	4,5	116	20	1/2	28	32
1 000	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	30
1 000	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	31
1 000	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	32,5
1 000	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	31
1 000	—	—	620	9	576	10	4,5	116	20	1/2	28	30
1 000	—	—	620	9	576	10	4,5	116	20	1/2	28	32
1 000	—	—	620	9	576	10	4,5	116	20	1/2	28	32
1 000	—	—	620	11	576	10	4,5	116	20	1/2	28	31,5
1 000	—	—	620	11	576	10	4,5	116	20	1/2	28	32
1 000	—	—	620	11	576	10	4,5	116	20	1/2	28	34

Tabloul nr. 6

Variația randamentului de extragere în funcție de durata reducerii în cazul unei serpentine de granulație 4 900 ochi cm²

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	620	2	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	20
500	—	—	620	2	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	22
500	—	—	620	2	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23
500	—	—	620	3	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23
500	—	—	520	3	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	25
500	—	—	620	4	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	27,5
500	—	—	620	4	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	31
500	—	—	620	4	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	32
500	—	—	620	5	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	35
500	—	—	620	5	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	37
500	—	—	620	5	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	38
500	—	—	620	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	42,5
500	—	—	620	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	44
500	—	—	620	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	46
500	—	—	620	7	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	51,5
500	—	—	620	7	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	51,5
500	—	—	620	7	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	54
500	—	—	620	7½	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	53
500	—	—	620	7½	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	54
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	54
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	59
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
500	—	—	620	9	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55
500	—	—	620	—	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	56
500	—	—	620	—	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	59

3. *Adaosul de substanţe care să favorizeze reducerea şi gradul de extragere a nichelului.* S-a studiat influenţa adaosului clorurei de sodiu şi a oxidului de calciu asupra randamentului de extragere. Randament mai mare (60%) s-a obţinut la un adaos de 1% NaCl. Randamentele obţinute în cazul adaosului de oxid de calciu au

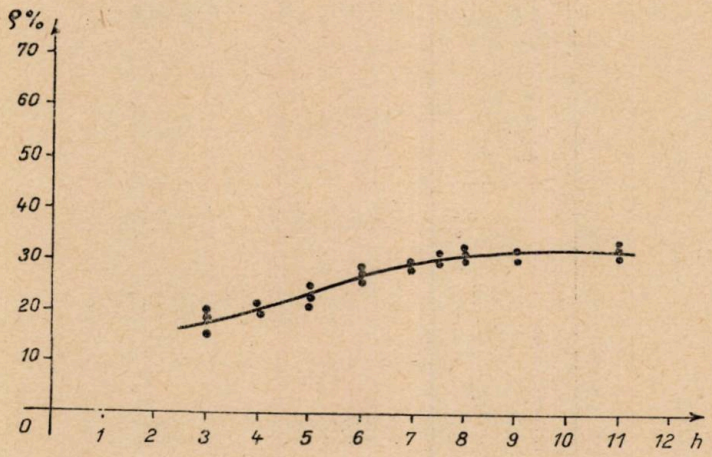


Fig. 3. — Variaţia randamentului cu durata reducerii. Finețea serpentinei: 576 ochi/cm².

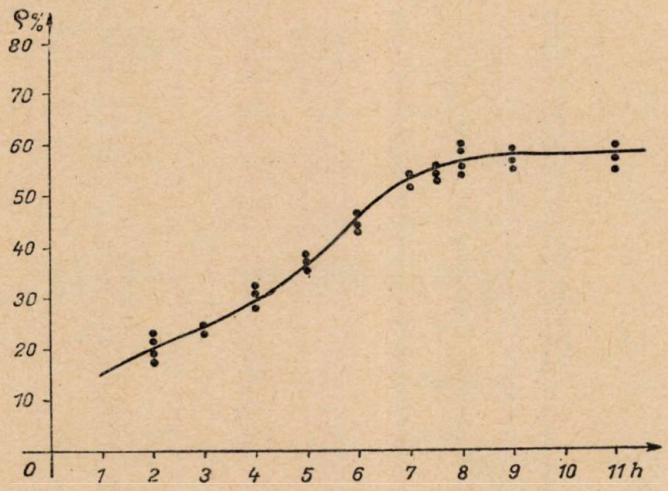


Fig. 4. — Variaţia randamentului cu durata reducerii. Finețea serpentinei: 4900 ochi/cm².

fost mai scăzute (29—30%) decît cele realizate fără nici un fel de adaos (tabloul nr. 7).

4. *Compoziţia soluţiei de leşiere.* Deoarece s-a observat că un anumit conţinut de NH_3 şi CO_2 influenţează asupra randamentului de extragere, s-au efectuat încercări în care s-a variat concentraţia acestora, prin introducerea, în diverse proporţii,

Tabloul nr. 7

Influența substanțelor adăugate serpentinei în scopul de a favoriza reducerea

Adaos		Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
Substanța	%						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
NaCl	0,5	—	—	620	8	258	10	4,5	116	20	1/2	28	29
	0,5	—	—	620	8	258	10	4,5	116	20	1/2	28	28
	0,5	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	40
	1	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
	1	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	59
	1	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
CaO	7	—	—	620	8	4 900	15	6,2	174	30	1/2	28	29
	7	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	28
	10	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	30
	10	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	30
	15	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	32
	15	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	30

de $CO_3(NH_4)_2$ și NH_3 în soluția de leșiere. Concentrația optimă s-a dovedit a fi de 15 % NH_3 și 6,5 % $CO_3(NH_4)_2$ conform rezultatelor încercărilor înscrise în tabloul nr. 8.

S-a urmărit de asemenea variația randamentului în funcție de conținutul în amoniac, păstrîndu-se în acest timp o concentrație constantă în carbonat de amoniu. S-a observat că peste o anumită concentrație în amoniac creșterea randamentului devine neînsemnată. Rezultatele încercărilor sînt cuprinse în tabloul nr. 9 și în graficul din figura 5.

5. *Influența raportului solid/lichid asupra randamentului de extragere.* Randamentele obținute arată că la o cantitate egală de reagent în soluție, însă în concen-

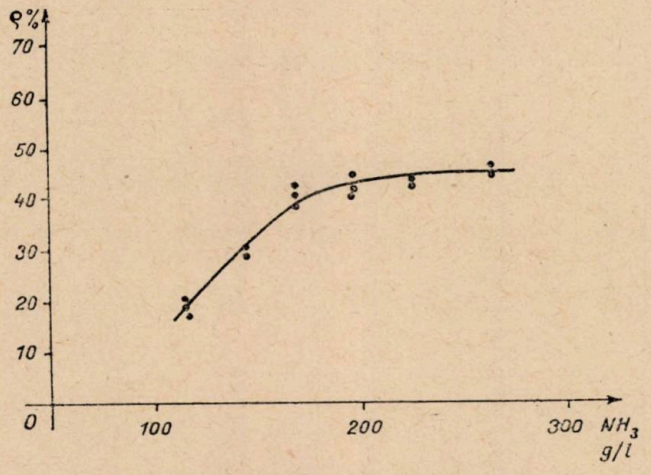


Fig. 5. — Variația randamentului în funcție de conținutul în amoniac. Finețea serpentinei 258 ochi/cm².

trație mai mică, rezultatele sînt influențate în sens negativ, iar mărirea raportului solid/lichid în cazul concentrației optime nu are influență asupra randamentului de extragere (tabloul nr. 10).

6. *Durata leșierii.* În condițiile de laborator care au constat dintr-o agitare exterioară, vasul de leșiere fiind așezat pe o masă oscilantă, s-au obținut randamente maxime pentru o durată de agitare de 28 ore.

Rezultatele încercărilor înscrise în tabloul nr. 11 arată că pentru o durată de agitare mai mare decît 28 ore, creșterea randamentului devine neînsemnată, curba respectivă tinzînd spre o valoare constantă (fig. 6).

7. *Influența aerului în procesul leșierii asupra randamentului de extragere a nichelului.* Din punct de vedere teoretic nu este precizată influența aerului asupra procesului leșierii nichelului.

În extragerea cuprului această influență este clară, constînd în oxidarea complexului cupros în cupric, ce poate dizolva o nouă cantitate de cupru. Acest fapt mărește gradul de extragere a metalului. Am observat această influență și asupra complexului de nichel pentru care motiv am efectuat o serie de încercări (tabloul nr. 12.).

8. *Comportarea fracțiunii nemagnetice în procesul leșierii.* S-au efectuat o serie de încercări pentru a se vedea care este randamentul de extragere în cazul în care

Tabloul nr. 8

Variaţia randamentului de extragere în funcţie de concentraţia soluţiei de leşiere

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare ° C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulaţie ochi/cm²	Concentraţia				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	28
500	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	28,5
500	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	30
500	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	33
500	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	34
500	—	—	620	8	258	15	6,5	174	30	1/2	28	36
500	—	—	620	8	4 900	10	4,5	116	20	1/2	28	20
500	—	—	620	8	4 900	10	4,5	116	20	1/2	28	20
500	—	—	620	8	4 900	10	4,5	116	20	1/2	28	22
500	—	—	620	8	4 900	15	2,5	158	11	1/2	28	32,5
500	—	—	620	8	4 900	15	2,5	158	11	1/2	28	34
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60
500	—	—	620	8	4 900	18	7,5	206	33	1/2	28	33
500	—	—	620	8	4 900	18	7,5	206	33	1/2	28	33
500	—	—	620	8	4 900	15	14	200	63	1/2	28	50
500	—	—	620	8	4 900	15	14	200	63	1/2	28	52
500	—	—	620	8	4 900	25	7,5	276	33	1/2	28	45
500	—	—	620	8	4 900	25	7,5	276	33	1/2	28	43
500	—	—	620	8	4 900	—	35	124	158	1/2	28	31
500	—	—	620	8	4 900	—	35	124	158	1/2	28	28
500	—	—	620	8	4 900	—	35	124	158	1/2	28	26

Tabloul nr. 9

Variația randamentului de extragere cu conținutul în amoniac menținînd concentrația în $CO_3(NH_4)_2$ constantă

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	17
500	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	19,5
500	—	—	620	8	576	10	4,5	116	20	1/2	28	20
500	—	—	620	8	576	13	4,5	146	20	1/2	28	28,5
500	—	—	620	8	576	13	4,5	146	20	1/2	28	31
500	—	—	620	8	576	15	4,5	166	20	1/2	28	33
500	—	—	620	8	576	15	4,5	166	20	1/2	28	30,5
500	—	—	620	8	576	15	4,5	166	20	1/2	28	38
500	—	—	620	8	576	18	4,5	196	20	1/2	28	40
500	—	—	620	8	576	18	4,5	196	20	1/2	28	42
500	—	—	620	8	576	18	4,5	196	20	1/2	28	45
500	—	—	620	8	576	20	4,5	216	20	1/2	28	41
500	—	—	620	8	576	20	4,5	216	20	1/2	28	41
500	—	—	620	8	576	20	4,5	216	20	1/2	28	41,5
500	—	—	620	8	576	25	4,5	266	20	1/2	28	44
500	—	—	620	8	576	25	4,5	266	20	1/2	28	45
500	—	—	620	8	576	25	4,5	266	20	1/2	28	45
500	—	—	620	8	576	25	4,5	266	20	1/2	28	45,5

Tabloul nr. 10

Influența raportului solid/lichid asupra randamentului de extragere

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55—59
500	—	—	620	8	4 900	7,5	3,25	87	15	1/4	28	30
500	—	—	620	8	4 900	7,5	3,25	87	15	1/4	28	30
500	—	—	620	8	4 900	7,5	3,25	87	15	1/4	28	31
500	—	—	620	8	4 900	7,5	3,25	87	15	1/4	28	32
500	—	—	620	8	4 900	7,5	3,25	87	15	1/4	28	32
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	55
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	56
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	56
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	58
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	58,5
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	15	1/4	28	58,5

Tabloul nr. 11

Variaţia randamentului de extragere cu durata leşierii *)

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulaţie ochi/cm²	Concentraţia				Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	5	10
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	5	12,5
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	10	13
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	10	14
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	10	16
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	14	19
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	14	22
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	14	22
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	14	23,5
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	22 1/2	26
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	22 1/2	26
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	22 1/2	28
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	22 1/2	30
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	22 /12	31
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	28,5
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	29
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	29
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	28	32
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	36	31
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	36	32
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	36	32
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	36	34
1 000	—	—	620	8	258	13	5,5	150	24	1/2	37	36

*) Randamentul de extragere creşte peste 30—36% în cazul condiţiilor indicate în tabloul nr. 10.

Tabloul nr. 12

Influența aerului în procesul leșierii

Cantitatea de meteriał g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația				Raport solid/ lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %	Observații
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l				
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	38	fără aer
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	38	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	39	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	39,5	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	40	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	42	cu aer
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	43	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	43	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	44,5	»
500	—	—	620	8	576	15	6,5	174	30	1/2	28	45	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	53	fără aer
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	53,5	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	55	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1,2	28	55	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	56	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58	cu aer
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	58,5	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	59	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60	»
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	60	»

s-ar utiliza numai fracţiunea nemagnetică, considerîndu-se că fracţiunea magnetică poate fi direct utilizată în cuptorul înalt printr-o aglomerare preliminară. În urma separării magnetice s-a obţinut o fracţiune magnetică ce reprezintă 8—10 % din greutatea iniţială a materialului. Conţinutul în nichel al fracţiunii magnetice este de 0,3—0,4 %, iar al fracţiunii nemagnetice este de 0,16 %.

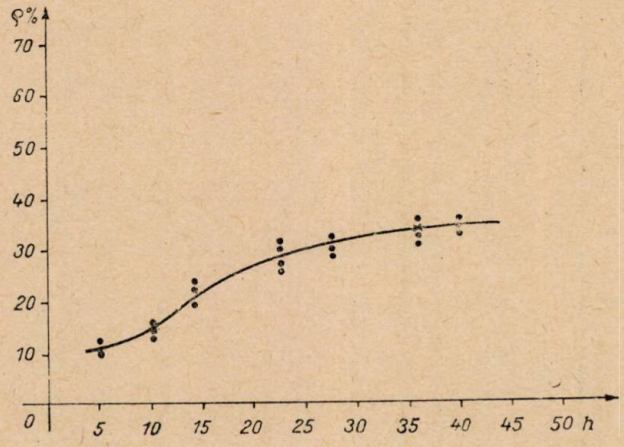


Fig. 6. — Variaţia randamentului cu durata leşierii.
Fineţea serpentinei: 258 ochi/ cm².

Lucrîndu-se cu un material măcinat la 4 900 ochi/cm² s-au obţinut randamente de extragere în nichel destul de bune (50—52 %), valori care dacă se rapor-

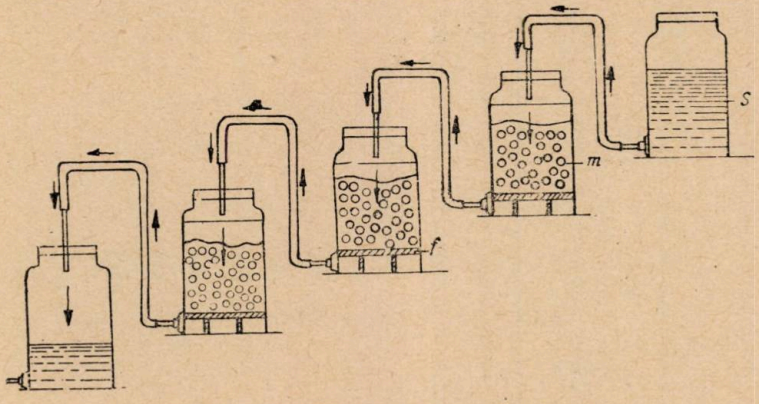


Fig. 7. — Percolare descendentă.
m = material, s = soluţie, f = filtru.

tează la nichelul existent în materialul iniţial, se vede că ceea ce rămîne neextras este de acelaşi ordin de mărime cu valorile obţinute în prelucrarea întregei cantităţi neseparate magnetic. Rezultatele obţinute pledează deci, pentru tratarea fracţiunii nemagnetice, fracţiunea magnetică fiind posibil de prelucrat în vederea obţinerii pe cale directă a feronichelului (tabloul nr. 13).

Tabloul nr. 13

Leşieri cu fracţiunea nemagnetică a serpentinei

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulaţie ochi/cm²	Concentraţia				Raport solid-/lichid	Durata de agitare h	Randamentul de extragere a Ni %
						NH_3 %	$CO_3(NH_4)_2$ %	NH_3 g/l	CO_2 g/l			
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50,5
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	50,5
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	51
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	51
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	51
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	52
500	—	—	620	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	52

9. *Condiţiile mecanice.* S-au studiat, de asemenea, condiţiile mecanice aferate operaţiei de leşiere cu agitare, fără agitare şi prin percolare.

Leşierea prin agitare a avut loc: *a)* în vas deschis şi barbotare cu aer — agitarea continuă a vasului; *b)* în vas închis şi barbotarea intermitentă cu aer — agitarea continuă a vasului.

Pentru încercări de extragere prin percolare s-a folosit instalaţia din figurile 7 şi 8. Vasele, cu excepţia celor de la extremităţi, au fost încărcate cu serpentină

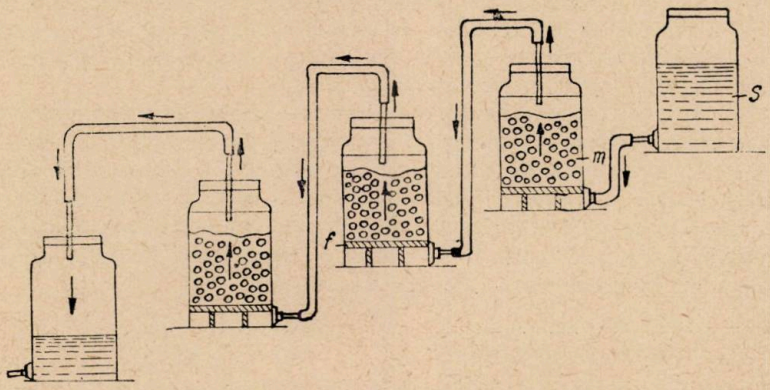


Fig. 8. — Percolare ascendentă.
m = material, s = soluţe, f = filtru.

de granulaţie 16 ochi/cm². În încercările de percolare soluţia a circulat în două moduri: descendent şi ascendent.

În primul mod de circulaţie a soluţiei, a rezultat o tasare a materialului: în al doilea mod, materialul a rămas tot timpul afînat.

Condiţiile optime de extragere a nichelului prin metoda amoniacală. În urma studierii diferiţilor factori indicaţi mai sus, s-au stabilit următoarele condiţii optime:

a) Serpentina măcinată la granulaţia	4 900 ochi/cm²
b) Tratament preliminar	reducere
1) temperatura de reducere	620—650°C
2) durata reducerii	8 ore
c) Compoziţia soluţiei de leşiere	15 % NH_3, 6,5 % $CO_3(NH_4)_2$
d) Condiţiile de regim ale operaţiei-leşiere:	
1) condiţii mecanice	agitarea continuă şi barbotare cu aer la temperatura ambiantă (încălzirea soluţiilor necesită un consum mare de căldură);
2) condiţii termice	
3) durata	28 ore *)

*) În cazul în care agitarea nu se face în sticle închise cu aparat de agitare, ci în interiorul vasului prin agitatoare cu palete, durata se reduce la 8 ore.

PRELUCRAREA SOLUŢIILOR OBŢINUTE ÎN PROCESUL AMONIACAL

În soluţiile rezultate se găsesc cationii Mg^{++} şi Ni^{++} sub formă de complecşi amoniacali. O parte din complexul amoniacal de magneziu pierzînd amoniacul trece în carbonat de magneziu, care se depune pe fundul vasului. Depunerea CO_3Mg se face într-un interval de timp de 20—30 de ore, astfel încît este necesară o nouă filtrare a soluţiilor pentru a îndepărta carbonatul de magneziu depus.

Acest precipitat de carbonat de magneziu, element neprevăzut în cursul cercetărilor, face posibilă o valorificare parţială a oxidului de magneziu, care duce la o reducere a preţului de cost a oxidului de nichel. Cantitatea de MgO rezultată prin calcinarea precipitatului depus este de 8—9 g/kg serpentină, în soluţie, rămînînd 1—2 g MgO, care se precipită impreună cu nichelul.

Soluţiile rezultate după a doua filtrare au fost supuse la o antrenare cu vapori de apă, amoniacul antrenat fiind captat în proporţie de peste 95—97 % în condiţii de laborator. În industrie unde se lucrează cu instalaţii perfect etanşe, recuperarea amoniacului se face în condiţii mult mai bune, pierderile ajungînd doar la cifra de 0,5 %. În urma antrenării amoniacului, se depune din soluţie un precipitat verzui, care se separă uşor prin filtrare. Dintr-o tonă de serpentină se obţine un precipitat verzui, uscat, în cantitate de 2—2,4 kg care conţine:

Nichel	0,8—1,1 kg
Oxid de magneziu	0,5— 0,54kg

Deci precipitatul obţinut conţine nichel şi oxid de magneziu în proporţie de 1,6/1 ... 2/1.

VARIANTE ALE PROCESULUI ÎN VEDEREA VALORIFICĂRII OXIDULUI DE MAGNEZIU

1. *Extragerea oxidului de magneziu din serpentine cu ajutorul bioxidului de carbon.* În lucrările de leşiere cu amoniac s-a observat că, datorită acţiunii bioxidului de carbon din carbonatul de amoniu, o cantitate de oxid de magneziu a fost extrasă în timpul leşierii şi după decantare s-a precipitat. S-au efectuat o serie de lucrări care urmăreau solubilizarea nu numai a oxidului de magneziu aflat sub formă de carbonat de magneziu, ci şi a oxidului de magneziu existent sub formă de silicat de magneziu, parţial dezagregat, după reacţia

$$m\ SiO_2 \cdot n\ MgO + n\ CO_2 = n\ CO_3MgO + m\ SiO_2$$

Pentru realizarea acestei reacţii este necesară o cantitate de CO_2 mai mare decît cea rezultată din cantitatea de carbonat de amoniu, folosită la extragerea nichelului, fapt care a impus o extragere succesivă a magneziului şi a nichelului, sub forma a două variante:

a) reducerea serpentinei cu gaz metan la 620°C şi tratarea ulterioară cu bioxid de carbon;

b) tratarea serpentinei cu bioxid de carbon şi reducerea ulterioară cu gaz metan.

Aceste lucrări s-au făcut în autoclave de 5 litri capacitate, prevăzute cu agitator cu paletă.

Extragerea s-a executat asupra fracţiunilor nemagnetice.

Randamentul de extragere în nichel este mult mai mare în cazul primei alternative, a reducerii cu gaz metan şi cu tratare ulterioară cu bioxid de carbon (tabloul nr. 14).

2. *Extragerea oxidului de magneziu din serpentine cu ajutorul clorurii de amoniu.* În urma propunerii ing. Gross Gheorghe, de a se face extragerea MgO

Tabloul nr. 14

Valorificarea oxidului de magneziu din serpentine prin tratare cu CO_2 urmată de leşierea amoniacală pentru extragerea nichelului

Cantitatea de material g	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulaţia ochi/cm²	Concentraţia NH_3 %	Concentraţia $CO_2(NH_4)_2$ %	Concentraţia NH_3 g/l	Concentraţia CO_2 g/l	Raport solid/lichid	Durata de agitare h	Randament Ni %	CO_2 at	Timpul de agitare CO_2 h	Randament MgO %	Observaţii
550	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	17,5	6	8	9	I tratare CO_2 II reducere
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	22	6	8	10	I reducere II tratare CO_2
550	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	25	6	8	9	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	20	6	8	10	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	22	6	8	9	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	22,5	6	8	10	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23	6	8	10	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	23	6	8	9	I tratare CO_2 II reducere
600	650	6	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	24	6	8	10	I tratare CO_2 II reducere
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	34	6	8	11	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	37	6	8	11	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	40	6	8	11	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	45	6	8	9,5	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	45	6	8	10	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	48	6	8	11	I reducere II tratare CO_2
600	650	8	4 900	15	6,5	174	30	1/2	28	48	6	8	10	I reducere II tratare CO_2

cu ajutorul clorurii de amoniu și al clorurii de sodiu de concentrația soluțiilor ce se obțin în procesul de fabricație a sodei calcinate, s-au făcut mai multe încercări, studiindu-se o serie de factori.

Principiul este următorul: oxidul de magneziu reacționează la fierbere cu clorura de amoniu, trecînd în clorură de magneziu, solubilă. Din filtratul obținut, care conține Cl_2Mg și o parte din $ClNH_4$, neintrată în reacție, se precipită MgO sub formă de carbonat bazic de magneziu $(CO_3H)_2Mg$, prin barbotarea soluției la o temperatură de 42—45°C cu bioxid de carbon și amoniac, efectuîndu-se totodată regenerarea clorurii de amoniu, după reacție

$$MgCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4OH = (CO_3H)_2Mg + 2\,ClNH_4$$

Amoniacul necesar în această barbotare se obține din prima reacție în urma scoaterii lui din NH_4Cl de către Mg^{++}. Prin calcinarea carbonatului bazic de magne-

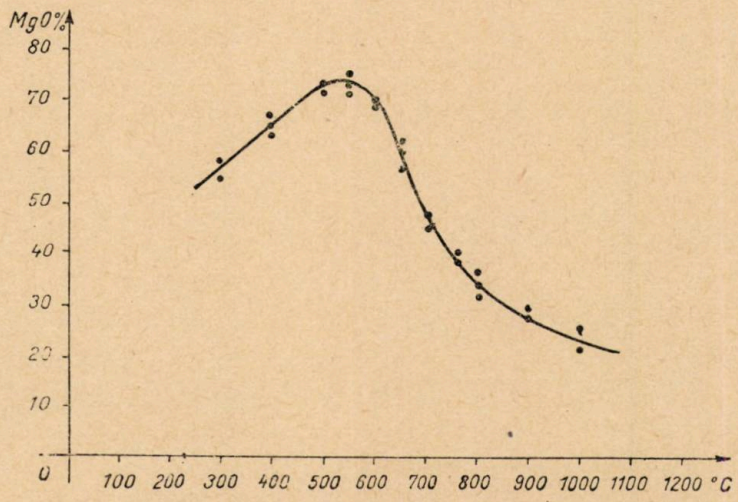


Fig. 9 — Variația randamentului de extragere în MgO cu temperatura de oxidare a serpentinei.

ziu, se obține oxid de magneziu și bioxid de carbon care reintră din nou în circuit,

$$(CO_3H)_2Mg = MgO + 2\,CO_2 + H_2O$$

Inițial s-a lucrat cu o serpentină fin mojarată și prăjită oxidant; ulterior s-a cercetat variația randamentului de extragere a MgO în funcție de temperatura de oxidare (tabloul nr. 15), trasîndu-se curba respectivă (fig. 9 ; rezultă că temperatura optimă este de 550°C.

Încercările făcute ulterior cu material nemojarat, de granulație 4 900 ochi/cm², granulația optimă a serpentinelor folosite la extragerea amoniacală a nichelului — și în plus prăjit reducător iar nu oxidant, au dat randamente de 70 % (tabloul nr. 16), comparabile cu randamentele obținute în cazul prăjirii oxidante 74 %.

Deoarece era important a se vedea posibilitatea de valorificare a MgO din materialul rămas după extragerea nichelului, s-a supus acest steril la lesiere, obținîndu-se randamente de 60—62 % MgO față de conținutul inițial.

Din lucrările efectuate reiese că valorificarea MgO din serpentină este posibilă în proporție de circa 70 %, întrucît 8—10 % se extrage în cursul procesului amoniacal și 60—62 % în urma tratării sterilului cu clorură de amoniu.

Tabloul nr. 15

Variația randamentului de extragere a oxidului de magneziu cu temperatura de oxidare a serpentinei

Cantitatea de material g	Temperatura de oxidare °C	Durata de oxidare h	Granulație ochi/cm²	Concentrația		Raport solid/lichid	Randamentul de extragere	
				NH_4CL %	NaCl %		MgO %	Ni %
70	1 000	8	fin	17	8	1/10	25,5	urme
70	1 000	8	mojarat	17	8	1/10	22	»
70	900	8	»	17	8	1/10	29	»
70	900	8	»	17	8	1/10	27,5	»
70	750	8	»	17	8	1/10	38	»
70	750	8	»	17	8	1/10	40	»
70	750	8	»	17	8	1/10	45	»
70	700	8	»	17	8	1/10	47	e
70	650	8	»	17	8	1/10	57	»
70	650	8	»	17	8	1/10	61	»
70	600	8	»	17	8	1/10	70	»
70	600	8	»	17	8	1/10	70	»
70	550	8	»	17	8	1/10	75	»
70	550	8	»	17	8	1/10	73	»
70	550	8	»	17	8	1/10	71,5	»
70	500	8	»	17	8	1/10	73	»
70	500	8	»	17	8	1/10	71	»
70	400	8	»	17	8	1/10	66	»
70	400	8	»	17	8	1/10	66	»
70	400	8	»	17	8	1/10	63, 5	»
70	300	8	»	17	8	1/10	55	»
70	300	8	»	17	8	1/10	58	»

Tabloul nr. 16

Incercările de extragere a oxidului de magneziu cu material supus prăjirii reducătoare

Cantitatea de material g	Temperatura de reducere °C	Durata de reducere h	Granulație ochi/cm²	Concentrația		Raport solid/lichid	Randamentul de extragere		Observați
				NH_4Cl %	NaCl %		MgO %	Ni %	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	70	20	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	70	18	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	71	19	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	69	19	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	69	21	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	60	urme	leșieri cu ste-
70	650	8	4 900	17	8	1/10	60	»	rilul de la
70	650	8	4 900	17	8	1/10	60,5	»	procesul
70	650	8	4 900	17	8	1/10	61	»	amoniacal de
70	650	8	4 900	17	8	1/10	61	»	extracție a
70	650	8	4 900	17	8	1/10	61,5	»	Ni
70	650	8	4 900	17	8	1/10	62	»	
70	650	8	4 900	17	8	1/70	62	»	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	62	»	
70	650	8	4 900	17	8	1/10	62	»	

COMPARAŢIE CU CELELALTE PROCEDEE EXISTENTE ÎN R.P.R.

a) *Procedeul cu acid sulfuric* şi obţinerea $Ni(OH)_2$ pe calea precipitării fracţionate, valorifică:

— nichelul sub forma unui material cu un conţinut de 15—25 % Ni;

— fierul sub forma unui material cu un conţinut de 15—20 % Fe;

— oxidul de magneziu ca sulfat de magneziu, utilizabil ca atare în cantităţi mici, restul servind la obţinerea oxidului de magneziu, fie prin calcinarea sulfatului şi obţinerea bi- şi trioxidului de sulf, respectiv a acidului sulfuric, fie prin electroliză, procedeu care însă necesită instalaţii mari şi mai ales consum mare de energie (8 — 10 kWh/kg MgO).

Pentru producerea unei tone de nichel pe zi, este necesar o instalaţie foarte mare care să furnizeze energia electrică (60—70 000 kW).

b. *Procedeul electrometalurgic* (realizat la ICEPROM) necesită un consum de energie de 1 000 — 1 200 kWh/kg nichel, obţinut sub forma unui aliaj de feronichel cu 3—10 % Ni. Realizarea industrială a acestei producţii necesită o putere instalată de 40 000 — 50 000 kW şi energie electrică foarte ieftină.

Sub aspectul unei aplicabilităţi imediate, procedeul electrometalurgic este cel indicat, însă sub aspectul rentabilităţii procedeul amoniacal este superior. Procedeul electrometalurgic ar fi rentabil numai în cazul folosirii unei energii hidroelectrice foarte ieftine.

Problema valorificării oxidului de magneziu conţinut în serpentine, care părea rezolvabilă numai prin procedeul cu acid sulfuric; în urma încercărilor de solubilizare a MgO cu clorură de amoniu s-a pus în evidenţă posibilitatea unei extrageri în proporţie de 60—62 % MgO din sterilul rămas de la extragerea amoniacală a nichelului. Problema extragerii oxidului de magneziu este realizabilă deci şi în procedeul amoniacal, cu un randament de extragere totală a acestuia de circa 70 %.

CONCLUZII

În vederea extragerii nichelului din minereuri indigene s-au studiat serpentinele, singurele minereuri existente în cantităţi mari la noi în ţară, cu un conţinut mai ridicat în nichel. Pînă în prezent, acest conţinut în nichel nu a constituit obiectul unei metalurgii. Actualmente, problema extragerii nichelului din aceste serpentine, care constituie un minereu foarte complex, trebuie privită şi sub aspectul valorificării celorlalte elemente conţinute în serpentină pentru a obţine o rentabilitate cît mai mare.

Studiile orientate în această direcţie au condus la următoarele rezultate:

— Conţinutul redus de fier (6—8 %) nu se poate extrage decît cu randamente mici (20—35%), dacă se caută să se realizeze un concentrat magnetic utilizabil în industria siderurgică cu un conţinut mai mare de 30—35 % Fe.

Prin metoda electrometalurgică, acest conţinut de fier este valorificat sub formă de feronichel, extrăgîndu-se fierul în proporţie de circa 40 % din cantitatea iniţial existentă.

Conţinutul de oxid de magneziu nu se valorifică pe cale pirometalurgică; există însă posibilităţi de valorificare pe cale hidrometalurgică, şi anume simultan cu nichelul — procedeul amoniacal, procedeul cu acid sulfuric — sau succesiv — procedeul cu bioxid de carbon, procedeul cu clorură de amoniu.

Minereurile indigene caracterizate printr-un conţinut scăzut în nichel şi un conţinut ridicat în Mg, element care îngreunează mult procesul metalurgic, se

pretează la o prelucrare hidrometalurgică și anume prin procedeul amoniacal, care prezintă o serie de avantajii:

a) consum scăzut de reactivi (0,3—0,5 kg NH_3/t serpentină);

b) produs finit cu un conținut ridicat în nichel (40—60 % Ni);

c) se obține și o cantitate de MgO ce ar recupera aproape totalitatea cheltuielilor;

d) aparatură din materiale obișnuite (fier);

e) consum de energie electrică redus, 500—1 000 kWh, pentru producerea unei tone de nichel.

Procedeul amoniacal s-a extins și asupra serpentinelor de la Dealul Negru, serpentine foarte puțin dezagregate, în care nichelul se află în cea mai mare parte legat sub formă de silicați nedezagregați și sulfuri. Rezultatele obținute nu permit însă în faza actuală, tragerea unor concluzii.

S-au mai efectuat o serie de încercări cu privire la obținerea pământului decolorant din sterilul rezultat. Deoarece în stația pilot se vor obține cantități mai mari de material pentru încercări, aceste lucrări vor fi publicate după obținerea rezultatelor definitive.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПУТЕМ ИЗ РУД РНР

АММИАЧНЫЙ МЕТОД

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Указываются работы, выполненные в течение 1952—1954 гг. с целью использования серпентинов РНР.

Вслед за критическим исследованием методов извлечения никеля из бедных руд — серпентинов и др., указывается метод, примененный авторами для извлечения никеля из этих серпентинов.

В РНР серпентины существуют в очень больших количествах и имеют, в среднем, следующий состав:

Ni	0,17 — 0,24%;	S	0,1 — 0,6%;
Cr	0,4 — 0,6 %;	SiO_2	34 — 38%;
Fe_2O_3	7 — 12%;	Al_2O_3	0,5 — 2,5%;
MgO	37 — 39,5%;	Cu	—
CaO	0,2 — 1,5%;	P. C.	12 — 18%;

Был использован аммиачный метод, применимый вообще к рудам с основным характером пустой породы, каковыми являются и серпентины.

Было исследовано влияние следующих факторов: 1 — степени измельчания серпентина; 2 — температура восстановительного обжига; 3 — длительности восстановительного обжига; 4 — добавки вещества, благоприятствующего восстановлению и степени извлечения никеля; 5 — концентрации выщелачивающего раствора; 6 — отношения твердое-жидкое; 7 — продолжительности выщелачивания и 8 — влияния воздуха на процесс выщелачивания.

Условия работы были следующими:

1. Степень измельчания серпентина ..... 36—4900 отв/см²
2. Температура восстановления ..... 400—750°
3. Продолжительность восстановления .... 3—11 часов
4. Добавка NaCl при восстановлении .... 0,5—1%
5. Добавка CaO при восстановлении ..... 7—15%
6. Концентрация выщелачивающего раствора NH_3 ... 150—276 г/л; CO_2 ... 11—158 г/л
7. Отношение твердое-жидкое ..... 1/2—1/4
8. Длительность выщелачивания ..... 5—36 часов
9. Влияние воздуха ..... в присутствии воздуха и без него

Условия работы, давшие оптимальные выходы по экстракции (55—60%) были следующими:

1. Степень измельчания серпентина ..... 4 900 отв/см²
2. Температура восстановления ..... 600—650°
3. Продолжительность восстановления .... 8 часов
4. Концентрация выщелачивающего раствора NH_3 —174 г/л; CO_2 — 30 г/л
5. Отношение твердое-жидкое ..... Т/Ж = 1/2
6. Продолжительность выщелачивания при механической агитации ..... 8 часов
7. Влияние воздуха во время выщелачивания барботирование с воздухом во время ощелачивания

Варианты вышеуказанного метода были исследованы в виду извлечения окиси магния следующими двумя способами:

а) Выщелачиванием остатка от извлечения никеля при помощи NH_4Cl;

б) обработкой серпентина до или после извлечения никеля углекислым газом под давлением.

Во время процесса извлечения получаются еще следующие побочные продукты:

а) магнитный концентрат с 0,3—0,4% никеля, могущий быть использован для получения ферро-никеля с 1,2—1,5% никеля (полученные результаты);

б) окись магния в количестве 8—9 кг, на каждый килограмм извлеченного никеля;

в) пустая порода, которую можно использовать для извлечения MgO при помощи метода хлористого аммония в размере 60—62% или в общем (считая и MgO, полученную в процессе ощелачивания) в размере 70% начального содержания ее в серпентинах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение выхода в зависимости от степени измельчания материала.

Рис. 2. — Изменение выхода в зависимости от температуры восстановления. Тонкость измельчания серпентина: 4900 отв/см².

Рис. 3. — Изменение выхода в зависимости от продолжительности восстановления. Тонкость измельчания серпентина: 576 отв/см².

Рис. 4. — Изменение выхода в зависимости от продолжительности восстановления. Тонкость измельчания серпентина: 4900 отв/см².

Рис. 5. — Изменение выхода в зависимости от содержания аммиака. Тонкость измельчания серпентина: 258 отв/см².

Рис. 6. — Изменение выхода в зависимости от продолжительности ощелачивания. Тонкость измельчания серпентина: 258 отв/см².

Рис. 7. — Нисходящая перколяция. *m* — материал; *s* — раствор; *f* — фильтр.

Рис. 8. — Восходящая перколяция. *m* — материал; *s* — раствор; *f* — фильтр.

Рис. 9. — Изменение выхода извлечения MgO в зависимости от температуры окисления серпентина.

EXTRACTION DU NICKEL, PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE, DES MINERAIS DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

LE PROCÉDÉ AMMONIACAL

(RÉSUMÉ)

Les auteurs exposent les travaux effectués dans le courant des années de 1952 à 1954 en vue de la mise en valeur des serpentines de la R.P.R.

Après une étude critique des méthodes d'extraction du nickel à partir de minerais pauvres — serpentines, etc., — on expose la méthode utilisée pour l'extraction du nickel à partir de ces serpentines.

Dans la R. P. Roumaine, les serpentines se trouvent en très grandes quantités et ont, en moyenne, la composition suivante:

Ni	0,17— 0,24%	S	0,1— 0,6%
Cr	0,4 — 0,6%	SiO_2	34 —38
Fe_2O_3	7 —12%	Al_2O_3	0,5— 2,5%
MgO	37 —39,5%	Cu	traces
CaO	0,2 — 1,5%	P.C.	12 —18%

On a utilisé le procédé ammoniacal, applicable en général aux minerais à gangue de nature basique, tel le cas des serpentines.

On a étudié l'influence des facteurs suivants: 1) le degré de broyage de la serpentine, 2) la température du grillage réducteur, 3) la durée du grillage réducteur, 4) l'addition de substance favorisant la réduction et le degré d'extraction du nickel, 5) la concentration de la solution de lessivage, 6) le rapport entre la solution et le matériel soumis au lessivage, 7) durée du lessivage, 8) influence de l'air sur le processus de lessivage.

Les conditions de travail ont été:

1. Granulation de la serpentine ..... 36 à 4900 mailles/cm²
2. Température de réduction ..... 400 à 750°C
3. Durée de la réduction ..... 3 à 11 heures
4. Addition de NaCl à la réduction ..... 0,5 à 1 %
5. Addition de CaO à la réduction ..... 7 à 15 %
6. Concentration de la solution de lessivage .... NH_3... 150 à 276 g/l
   CO_2... 11 à 158 g/l
7. Rapport solide/liquide ..... $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{4}$
8. Durée du lessivage..... 5 à 36 heures
9. Influence de l'air ..... avec et sans air

Les conditions de travail qui ont donné les meilleurs rendements d'extraction (55 à 60 %) ont été:

1. Granulation de la serpentine ..... 4900 mailles/cm²
2. Température de réduction ..... 600 à 650°C
3. Durée de la réduction ..... 8 heures
4. Concentration de la solution de lessivage .... NH_3... 174 g/l
   CO_2... 30 g/l
5. Rapport solide/liquide ..... $S/L = \frac{1}{2}$
6. Durée du lessivage à agitation mécanique .... 8 heures
7. Influence de l'air pendant le lessivage ..... barbotage à l'air pendant le lessivage.

Des variations du processus ont été étudiées en vue de l'extraction de l'oxyde de magnésium par deux procédés:

a) Lessivage du résidu de l'extraction du nickel au NH_4Cl.

b) Traitement de la serpentine, avant ou après l'extraction du nickel, au bioxyde de carbone sous pression.

Au cours du processus d'extraction, on obtient également les sous-produits suivants:

a) Un concentré magnétique de 0,3 à 0,4 % de nickel qui peut être utilisé pour la production d'un ferro-nickel à 1,2—1,5 % de nickel (résultats acquis).

b) De l'oxyde de magnésium en proportion de 8 à 9 kg pour chaque kilogramme de nickel extrait.

c) Le stérile qui peut être utilisé pour l'extraction du MgO par le procédé au chlorure d'ammonium dans une proportion de 60—62 % ou au total (avec celui qui a résulté au cours du processus de lessivage) de 70 % de la teneur initiale des serpentines.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation du rendement en fonction du degré de broyage du matériel.

Fig. 2. — Variation du rendement avec la température de réduction. Finesse de la serpentine: 4900 mailles par cm².

Fig. 3. — Variation du rendement en raison de la durée de la réduction. Finesse de la serpentine: 576 mailles par cm².

Fig. 4. — Variation du rendement en raison de la durée de la réduction. Finesse de la serpentine: 4900 mailles par cm².

Fig. 5. — Variation du rendement en fonction de la teneur en ammoniaque. Finesse de la serpentine: 258 mailles par cm².

Fig. 6. — Variation du rendement en raison de la durée du lessivage. Finesse de la serpentine: 258 mailles par cm².

Fig. 7. — Percolation descendante. m = matériel, s = solution, f = filtre.

Fig. 8. — Percolation ascendante. m = matériel, s = solution, f = filtre.

Fig. 9.— Variation du rendement d'extraction en MgO en raison de la température d'oxydation de la serpentine.

BIBLIOGRAFIE

1. Cijikov D. M., *Metallurghia tiajolih tvetnih metallov*. Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moscova, 1948.
2. Müller M. R., *Versuche zur Verwertung serpentinischer Gesteine für die Nickelgewinnung*. Verlag Technik, Berlin, 1951, vol. 8.

3. Muraci N. N., *Spravocinic dlia metallurgov po metallurghii tiajolih ţvetnih metallov.* Moscova, 1947, vol. II.
4. Petrulian N. şi Buzilă—Steklaci I. *Contribuţii la studiul serpentinelor nichelifere din R.P.R.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe biologice, agronomice, geologice şi geografice, 1954, t. VI, nr. 3, p. 871.
5. Plaxin I. M. şi Iuhtanov D. M., *Ghidrometallurghia.* Metallurghizdat, Moscova, 1949.
6. Polkin S. I. i Gnatovski S. O., *Metallurghia ţvetnih metallov v zapadnoi Evrope.* Metallurghizdat, Moscova, 1947.
7. Sahov, *Metallurghia ţvetnih metallov.* — *Zbornik.* — Culegere de publicaţii ale Institutului de metalurgie neferoasă şi aur « Kalinin ». Moscova, 1946.
8. Sinianski W., *Obţinerea sulfatului de magneziu din serpentinele indigene.* Revista de chimie, A.S.I.T., 1951.
9. Smirnov, *Metallurghia medi i nikelia.* Metallurghizdat, Moscova, 1950.
10. Ţeidler A. A., *Metallurghia nikelia.* Metallurghizdat, Moscova, 1947.
11. — *Metallurghia tiajolih ţvetnih metallov.* Metallurghizdat, Moscova, 1951.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. I, 1956

PRELUCRAREA METALELOR
PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

DETERMINAREA LĂŢIRII LIBERE A METALELOR NEFEROASE ÎN CAZUL LAMINĂRII CU CILINDRI NECALIBRAŢI

DE

R. MICULESCU, S. BERCU şi I. DRĂGAN

Problema lăţirii datorită deformării plastice prin laminarea metalelor feroase, a format în ultimul timp obiectul multor studii teoretice şi cercetări practice ale tehnicienilor de specialitate, publicîndu-se un număr foarte mare de lucrări cu caracter teoretic şi practic.

Problema lăţirii metalelor neferoase a fost însă mai puţin studiată şi în literatura de specialitate s-a publicat relativ puţin în legătură cu această problemă, cercetătorii mulţumindu-se să dea — pe baza studiilor făcute —doar cîteva indicaţii mai mult cu caracter teoretic decît practic.

Din cauza aceasta autorii prezentei lucrări s-au decis pentru studiul problemei lăţirii metalelor neferoase, limitîndu-se deocamdată la cupru, alamă şi aluminiu şi consideră, că rezultatele obţinute vor contribui la umplerea parţială a golului în acest domeniu de cercetări.

După cum s-a arătat mai sus, problema lăţirii a fost studiată în special în cazul deformării plastice prin laminarea metalelor feroase, cu alte cuvinte a oţelului, fără să se poată ajunge însă pînă în prezent la o formulă valabilă cu caracter general, care să ţină seama de toţi parametrii care influenţează lăţirea oţelului în timpul deformării plastice prin laminare. În afară de aceasta lucrările s-au limitat deocamdată la studiul şi cercetarea lăţirii în cazul laminării cu cilindri necalibraţi, deci la studiul aşa-numitei lăţiri libere.

Cercetările în cazul lăţirii limitate, adică al lăţirii în calibre simple şi în cazul lăţirii forţate în calibre fasonate nu au dus pînă în prezent la rezultate practice valabile decît numai pentru anumite cazuri speciale, deoarece problema lăţirii este foarte complexă, avînd în vedere faptul că ea depinde de un număr însemnat de parametri, de care este foarte greu să se ţină seama în totalitatea lor la analiza fiecărui caz în parte.

S-au stabilit pe cale teoretică şi practică o serie de formule, dar nici cele mai cuprinzătoare nu conţin toţi parametrii care au o influenţă asupra lăţirii.

Parametrii care influenţează asupra lăţirii sînt:

H = înălţimea, respectiv grosimea laminatului înainte de laminare (sau trecere printre cilindri),
h = înălţimea, respectiv grosimea metalului după trecere,
B = lăţimea laminatului înainte de trecere,
R = raza de lucru a cilindrilor de laminare,
μ = coeficientul de frecare între metal şi cilindri,
— viteza de laminare
— viteza de deformaţie
— calitatea metalului (compoziţia chimică),
— temperatura metalului în timpul laminării.

În cele ce urmează vom nota prin ΔH, denumită reducere absolută, diferenţa $H - h$; prin ΔB, denumită lăţire, diferenţa $B' - B$ în care B' este lăţimea laminatului după trecere.

Dintre numărul mare de formule pentru calculul lăţirii în cazul deformării plastice prin laminare la cald a oţelului, dăm în cele ce urmează numai cîteva şi anume cele mai caracteristice, pentru a vedea în ce măsură ele ţin cont de parametrii susindicaţii.

Astfel formula cunoscutului specialist laminorist B a h t i n o v [1]

$$\Delta B = 1{,}15 \frac{\Delta H}{2H}\left(\sqrt{R\,\Delta H} - \frac{\Delta H}{2\mu}\right).$$

Formula lui G u b k i n (citat după [2])

$$\Delta B = \left(1 + \frac{\Delta H}{H}\right)\left(\mu\sqrt{R\,\Delta H} - \frac{\Delta H}{2}\right)\frac{\Delta H}{H}.$$

Formula unui cercetător italian N. M a r i n i (citat după [3])

$$\Delta B = \frac{2\,\Delta H \cdot B\left(R - \frac{H}{2}\right)\sqrt{\frac{\Delta H}{R}}}{\left[hB + \frac{B(H+h)}{2} \cdot \frac{1 + \frac{\sqrt{\Delta H}}{2\mu\sqrt{R}}}{1 - \frac{\sqrt{\Delta H}}{2\mu\sqrt{R}}}\right]\frac{0{,}91(B+3H)}{4H} + 2hR\sqrt{\frac{\Delta H}{R}}}.$$

Formula cercetătorului F. R i e d e l (citat după [3])

$$\Delta B = \frac{B \cdot \Delta H \cdot \sqrt{R\,\Delta H}}{\sqrt{\frac{B}{\sqrt{R\,\Delta H}} \cdot B \cdot H + h\sqrt{R\,\Delta H}}}.$$

Deoarece calcularea lăţirii din aceste formule, unele extrem de complicate, ar răpi foarte mult timp şi din cauza aceasta utilizarea lor practică ar avea de suferit, în literatura de specialitate s-au întocmit nomograme, cu ajutorul cărora determinarea pe cale grafică a lăţirilor se poate face repede şi uşor.

După cum se vede din formulele de mai sus, nici cea mai complicată formulă nu ţine seama decît de o parte din parametrii care influenţează lăţirea şi este nevoie încă de cercetări laborioase pentru a ajunge la formule valabile din toate punctele de vedere.

Ținînd seama de cele sus-arătate, autorii acestei lucrări și-au propus, ca în cazul metalelor neferoase să studieze problema lățirii libere datorită deformării plastice a metalului prin laminare la cald și la rece.

Ca bază de plecare pentru studiul și experiențele făcute s-au servit de rezultatele obținute în problema lățirii libere a oțelului la deformarea plastică a acestuia prin laminare, mai ales în stare caldă.

La baza lucrării de față mai stau și o serie mare de încercări de laminare executate asupra cuprului laminat la cald și la rece, asupra alamei laminate la cald și la rece și asupra aluminiului laminat la rece.

Încercările au fost executate în cazul laminării la rece cu o diversitate de diametre ale cilindrilor de laminare, iar în cazul laminării la cald, încercările au fost făcute cu un singur diametru al cilindrilor de laminare, din cauză că nu a fost posibilă laminarea la mai multe tipuri de laminoare cu cilindri de diametru diferit.

În toate cazurile însă s-a căutat să se varieze atît înălțimea (respectiv grosimea) barelor înainte de laminare, cît și reducerea absolută (ΔH).

În tabloul nr. 1 (cupru laminat la rece), tabloul nr. 2 (cupru laminat la cald), tabloul nr. 3 (alamă laminată la rece), tabloul nr. 4 (alamă laminată la cald) și tabloul nr. 5 (aluminiu laminat la rece) se indică o parte din experiențele de laminare executate, arătîndu-se și valorile lățirilor obținute în urma acestor laminări.

Studiind prin comparație aceste valori ale lățirilor obținute pe cale experimentală, autorii au constatat că, în cazul metalelor neferoase studiate (cupru, alamă, aluminiu), parametrii care influențează în mod hotărîtor valoarea lățirii în timpul laminării sînt aceiași ca și în cazul laminării oțelului și anume:

— înălțimea (respectiv grosimea) laminatului înainte de trecere (H),
— reducerea absolută la trecerea respectivă (ΔH),
— lățimea laminatului înainte de trecere (B),
— raza de lucru a cilindrilor de laminare (R).

Bazați pe această observație, autorii au căutat să stabilească, care din formulele și nomogramele indicate în literatura de specialitate pentru oțel, ar putea fi folosită în cazul metalelor neferoase studiate, făcîndu-se corecțiile necesare.

În urma calculelor și a încercărilor de serie mare s-a reușit să se stabilească, că formula și nomograma aferentă a lui F. Riedel (ctitat după [3]), pentru determinarea lățirii în cazul laminării la cald a oțelului, poate fi aplicată și în cazul laminării cuprului la cald și la rece și a alamei la cald și la rece, corectîndu-se însă partea dreaptă a nomogramei.

În felul acesta autorii au construit nomograme pentru determinarea lățirii cuprului laminat la rece și la cald, pentru determinarea lățirii alamei laminată la rece și la cald (fig. 1, 2, 3 și 4).

Autorii reușind să construiască pe scheletul nomogramei lui F. Riedel (citat după [3]) nomograme pentru determinarea lățirii în cazul laminării cuprului și a alamei, și bazîndu-se pe rezultatele obținute au încercat în continuare să găsească și expresia analitică, cu care să se calculeze valoarea lățirii în cazul laminării metalelor neferoase studiate.

Studiindu-se formula lui F. Riedel (citat după [3]) pentru determinarea lățirii oțelului la laminarea la cald, s-a constatat pe baza nomogramelor obținute

pentru cupru şi alamă, că formula pentru determinarea lăţirii cuprului şi a alamei va avea următoarea formă

$$\Delta B = K \frac{B \cdot \Delta H \sqrt{R \Delta H}}{\sqrt{\frac{B}{\sqrt{R \Delta H}}} B \cdot H + h \sqrt{R \Delta H}}, \qquad (1)$$

formulă în care K reprezintă un coeficient de corecţie, a cărui valoare a fost stabilită atît pentru cupru, cît şi pentru alamă.

În cazul cuprului laminat la rece, cum era şi normal, valoarea lui K este o constantă, deoarece dreapta, care determină valoarea $\frac{\Delta B}{B}\%$ în funcţie de $\frac{\Delta H}{H}\%$ în cazul nomogramei pentru determinarea lăţirii cuprului laminat la rece este aproximativ paralelă cu aceeaşi dreaptă din nomograma iniţială a lui F. Riedel (citat după [3]).

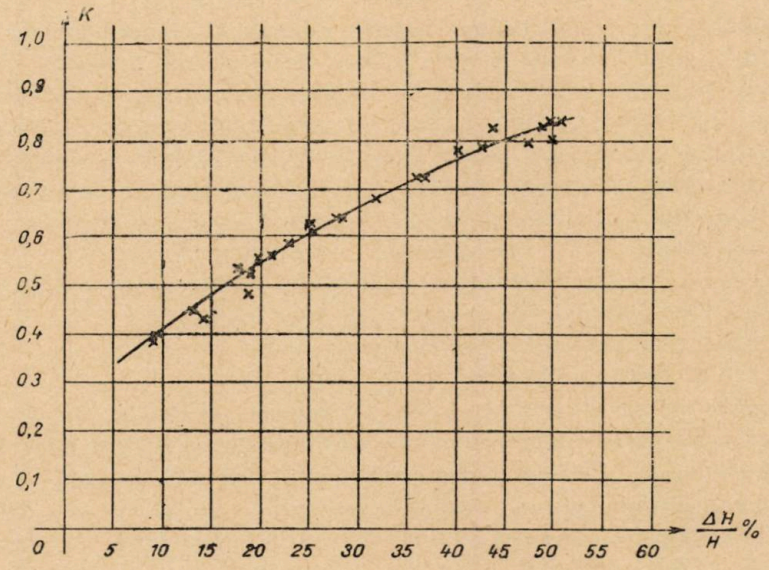


Fig. 5. — Variaţia lui K pentru cupru laminat la cald.

Valoarea lui K în cazul cuprului laminat la rece este de aproximativ 0,6 (în urma calculelor făcute pe baza rezultatelor obţinute la încercările de laminare rezultă valori ale lui K cuprinse între 0,58 şi 0,62; majoritatea se grupează însă în jurul valorii 0,6).

Pentru cupru laminat la cald, alamă laminată la rece şi la cald, valorile lui K variază în funcţie de $\frac{\Delta H}{H}$ după o curbă.

Calculele efectuate au dus la o construcţie a curbelor K în funcţie de $\frac{\Delta H}{H}$ conform diagramelor din figura 5 (cupru laminat la cald), figura 6 (alamă laminată la cald) şi figura 7 (alamă laminată la rece).

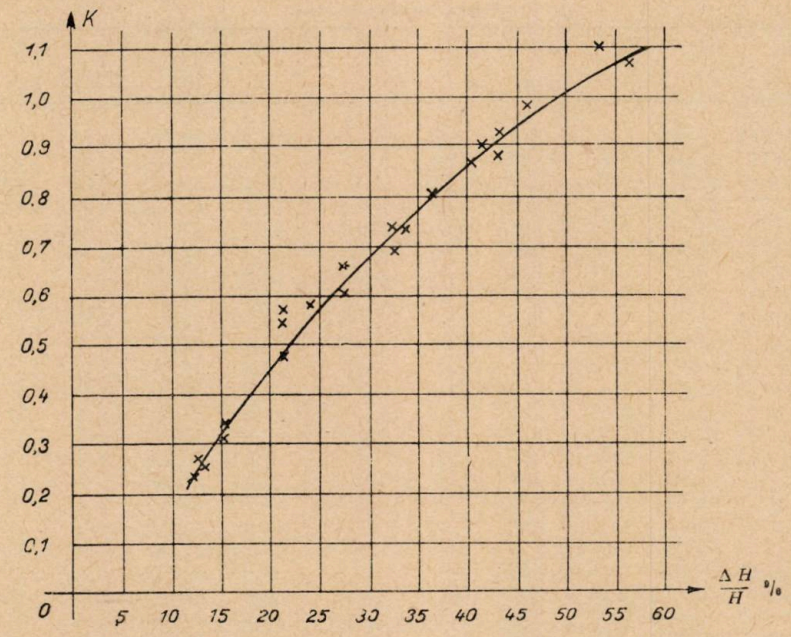


Fig. 6. — Variația lui K pentru alamă laminată la cald.

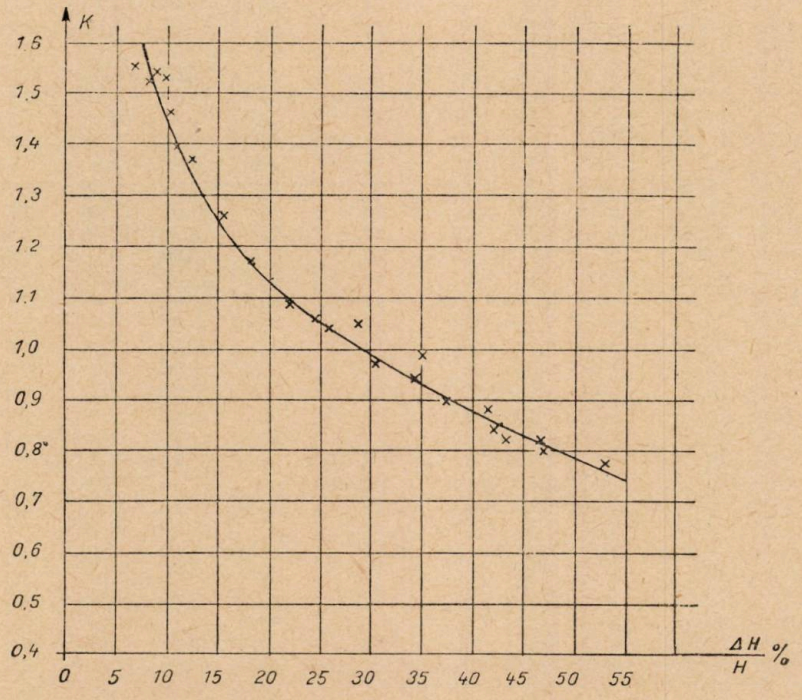


Fig. 7. — Variația lui K pentru alamă laminată la rece.

Tabloul nr. 1

Cupru laminat la rece

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}\%$	$\frac{\Delta B}{B}\%$	D mm	V m/s
1	0,87	27,90	0,18	0,14	0,78	74,80	32,10	20,70	0,50	130	034
2	0,87	27,90	0,23	0,23	1,00	74,80	32,10	26,50	0,82	130	034
3	0,87	27,90	0,35	0,47	1,34	74,80	32,10	40,20	1,68	130	034
4	0,87	27,90	0,41	0,60	1,46	74,80	32,10	47,00	2,20	130	034
5	0,87	28,00	0,41	0,51	1,24	74,80	32,10	47,20	1,80	130	034
6	0,82	28,00	0,28	0,40	1,43	110,00	34,00	34,00	1,43	180	028
7	0,82	28,00	0,35	0,64	1,82	110,00	34,00	42,70	2,28	180	028
8	0,82	28,00	0,46	1,00	2,17	110,00	34,00	56,00	3,57	180	028
9	0,82	28,00	0,51	1,20	2,35	110,00	34,00	62,00	4,29	180	028
10	0,82	28,00	0,55	1,40	2,54	110,00	34,00	67,00	5,00	180	028
11	0,82	28,00	0,58	1,55	2,67	110,00	34,00	71,00	5,45	180	028
12	0,84	32,00	0,48	1,22	2,54	137,00	37,00	57,00	3,80	230	032
13	1,08	22,30	0,85	2,90	3,42	106,00	20,60	78,50	13,00	230	032
14	1,13	22,00	0,84	3,30	3,93	102,00	19,40	15,00	15,00	230	032
15	1,21	32,60	0,65	1,50	2,31	95,00	27,00	53,70	4,60	230	032
16	1,33	30,00	0,76	1,68	2,20	87,00	22,50	57,00	5,60	230	032
17	2,00	29,80	1,11	2,17	1,95	57,50	14,90	55,50	7,30	230	032
18	2,00	29,80	1,11	1,80	1,62	57,50	14,90	55,50	6,04	230	032
19	2,05	30,00	0,30	0,20	0,66	56,00	14,60	14,60	0,68	230	032
20	2,05	30,00	0,50	0,53	1,06	56,00	14,60	24,40	1,76	230	032
21	2,05	30,00	0,84	1,32	1,57	56,00	14,60	41,00	4,40	230	032
22	2,05	30,00	0,91	1,50	1,65	56,00	14,60	44,00	5,00	230	032
23	2,05	30,00	1,07	1,90	1,77	56,00	14,60	52,30	6,30	230	032
24	2,05	30,00	1,23	2,41	1,96	56,00	14,60	60,00	8,04	230	032
25	2,13	34,00	0,93	1,40	1,50	54,00	16,00	43,70	4,10	230	032
26	2,82	44,00	1,97	3,40	1,72	40,80	15,60	67,50	7,70	230	032
27	3,00	47,00	1,50	1,80	1,20	37,60	15,60	50,00	3,90	230	032
28	4,82	19,80	1,31	1,08	0,82	24,00	4,10	27,20	5,40	230	032
29	4,82	25,00	1,99	2,40	1,20	24,00	5,20	41,30	9,60	230	032
30	4,82	25,00	2,47	3,30	1,33	24,00	5,20	51,30	13,00	230	032
31	5,07	25,00	0,44	0,18	0,41	22,70	4,95	8,70	0,72	230	032
32	5,07	25,00	1,35	1,20	0,89	22,70	4,95	26,70	4,80	230	032
33	5,07	25,00	1,53	1,50	0,98	22,70	4,95	30,20	6,00	230	032
34	5,07	25,00	2,52	2,85	1,13	22,70	4,95	50,00	11,46	230	032
35	5,07	25,00	2,52	3,20	1,27	22,70	4,95	49,70	12,80	230	032
36	6,00	25,00	1,83	1,67	0,91	19,20	4,17	30,50	6,70	230	032
37	6,00	25,00	2,55	3,10	1,21	19,20	4,17	42,50	12,50	230	032
38	10,00	30,00	1,70	0,79	0,46	11,50	3,00	17,00	2,63	230	032
39	10,00	30,00	2,59	1,60	0,62	11,50	3,00	25,90	5,30	230	032
40	10,00	30,00	3,35	2,37	0,71	11,50	3,00	33,50	7,90	230	032
41	9,80	49,50	1,30	0,84	0,64	32,40	5,05	13,20	1,69	635	048
42	9,80	49,50	1,60	1,20	0,75	32,40	5,05	16,30	2,40	635	048
43	9,80	49,50	1,90	1,60	0,84	32,40	5,05	19,40	3,20	635	048
44	9,80	49,50	2,10	1,90	0,90	32,40	5,05	21,40	3,80	635	048
45	9,80	49,50	2,30	2,10	0,91	32,40	5,05	23,20	4,20	635	048
46	9,80	49,50	2,50	2,50	1,00	32,40	5,05	25,20	5,00	635	048
47	9,80	49,50	2,70	2,50	0,92	32,40	5,05	27,30	5,00	635	048
48	9,80	49,50	2,70	2,85	1,05	32,40	5,05	27,30	5,70	635	048
49	10,00	40,00	0,50	0,21	0,42	31,75	4,00	5,00	0,52	635	048
50	10,00	50,00	0,60	0,24	0,40	31,75	5,00	6,00	0,48	635	048
51	10,00	50,00	0,70	0,30	0,43	31,75	5,00	7,00	0,60	635	048
52	10,00	40,00	0,91	0,51	0,56	31,75	4,00	9,10	1,27	635	048
53	10,00	50,00	0,92	0,50	0,53	31,75	5,00	9,20	1,00	635	048
54	10,00	50,00	1,00	0,55	0,55	31,75	5,00	10,00	1,10	635	048
55	10,00	40,00	1,02	0,64	0,62	31,75	4,00	10,20	1,60	635	048
56	10,00	50,00	1,70	1,30	0,76	31,75	5,00	17,00	2,60	635	048

Tabloul nr. 1 (continuare)

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}$ %	$\frac{\Delta B}{B}$ %	D mm	V m/s
57	10,00	50,00	1,80	1,39	0,77	31,75	5,00	18,00	2,78	635	048
58	10,00	49,60	1,80	1,40	0,78	31,75	4,96	18,00	2,80	635	048
59	10,00	50,00	2,00	1,75	0,87	31,75	5,00	20,00	3,50	635	048
60	10,00	50,00	2,10	1,85	0,88	31,75	5,00	21,00	3,70	635	048
61	10,00	49,60	2,50	2,40	0,96	31,75	4,96	25,00	4,80	635	048
62	10,00	50,00	2,70	2,60	0,96	31,75	5,00	27,00	5,20	635	048
63	10,00	50,00	2,70	2,85	1,05	31,75	5,00	27,00	5,70	635	048
64	10,00	40,00	3,00	3,40	1,13	31 75	4,00	30,00	8,50	635	048
65	10,00	49,60	3,00	3,20	1,06	31,75	4,96	30,00	6,50	635	048
66	10,00	50,00	3,10	3,35	1,08	31,75	5,00	31,00	6,70	635	048
67	10,00	49,60	3,20	3,60	1,12	31,75	4,96	32,00	7,20	635	048

Tabloul nr. 2

Cupru laminat la cald

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}$ %	$\frac{\Delta B}{B}$ %	D mm	V m/s
1	4,00	40,00	0,75	0,72	0,96	79,40	10,00	18,80	1,80	635	048
2	4,00	40,00	0,76	0,80	1,05	79,40	10,00	19,00	2,00	635	048
3	4,00	40,00	0,85	1,00	1,17	79,40	10,00	21,20	2,50	635	048
4	4,00	40,00	1,04	1,60	1,54	79,40	10,00	26,00	4,00	635	048
5	4,00	40,00	1,10	1,80	1,63	79,40	10,00	27,50	4,50	635	048
6	4,00	40,00	1,20	2,10	1,75	79,40	10,00	30,00	5,20	635	048
7	4,00	40,00	1,32	2,70	2,04	79,40	10,00	33,00	6,75	635	048
8	4,00	40,00	1,40	3,00	2,14	79,40	10,00	35,00	7,50	635	048
9	4,00	40,00	1,50	3,50	2,33	79,40	10,00	37,50	8,70	635	048
10	4,00	40,00	1,60	4,40	2,76	79,40	10,00	40,00	11,00	635	048
11	4,00	40,00	1,70	4,70	2,76	79,40	10,00	42,50	11,70	635	048
12	4,00	40,00	1,71	5,00	2,92	79,40	10,00	42,70	12,50	635	048
13	4,00	40,00	1,75	5,30	3,03	79,40	10,00	43,70	13,25	635	048
14	4,00	40,00	1,80	5,40	2,93	79,40	10,00	45,00	13,50	635	048
15	4,00	40,00	1,90	5,85	3,08	79,40	10,00	47,50	14,60	635	048
16	10,00	40,00	0,89	0,31	0,35	31,75	4,00	8,90	0,77	635	048
17	10,00	40,00	0,91	0,62	0,35	31,75	4,00	9,10	0,80	635	048
18	10,00	40,00	1,30	0,65	0,50	31,75	4,00	13,00	1,62	635	048
19	10,00	50,00	1,44	0,70	0,48	31,75	5,00	14,40	1,40	635	048
20	10,00	50,00	1,50	0,82	0,54	31,75	5,00	15,00	1,65	635	048
21	10,00	50,00	1,75	1,20	0,68	31,75	5,00	17,50	2,40	635	048
22	10,00	40,00	1,80	1,40	0,78	31,75	4,00	18,00	3,60	635	048
23	10,00	50,00	2,00	1,55	0,77	31,75	5,00	20,00	3,10	635	048
24	10,00	50,00	2,10	1,60	0,76	31,75	5,00	21,00	3,30	635	048
25	10,00	40,00	2,30	2,10	0,91	31,75	4,00	23,00	5,25	635	048
26	10,00	50,00	2,50	2,50	1,00	31,75	5,00	25,00	5,00	635	048
27	10,00	40,00	2,60	2,80	1,07	31,75	4,00	26,00	7,00	635	048
28	10,00	40,00	2,80	3,20	1,14	31,75	4,00	28,00	8,00	635	048
29	10,00	50,00	3,00	3,65	1,21	31,75	5,00	30,00	7,30	635	048
30	10,00	40,00	3,20	4,22	1,31	31,75	4,00	32,00	10,52	635	048
31	10,00	50,00	3,30	4,50	1,36	31,75	5,00	33,00	9,00	635	048
32	10,00	50,00	3,50	5,25	1,50	31,75	5,00	35,00	10,50	635	048
33	10,00	40,00	3,60	5,40	1,50	31,75	4,00	36,00	13,50	635	048
34	10,00	50,00	3,70	6,00	1,62	31,75	5,00	37,00	12,00	635	048
35	10,00	40,00	4,00	7,00	1,75	31,75	4,00	40,00	17,50	635	048
36	10,00	50,00	4,50	8,75	1,94	31,75	5,00	45,00	17,50	635	048
37	10,00	50,00	4,80	10,00	2,08	31,75	5,00	48,00	20,00	635	048
38	10,00	49,60	4,90	10,40	2,12	31,75	4,96	49,00	21,00	635	048
39	10,00	40,00	5,00	11,20	2,24	31,75	4,00	50,00	28,00	635	048
40	10,00	50,00	5,00	10,50	2,10	31,75	5,00	50,00	21,00	635	048

Tabloul nr. 3

Alamă laminată la rece

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}\%$	$\frac{\Delta B}{B}\%$	D mm	V m/s
1	1,83	25,00	0,56	1,01	1,78	49,00	13,60	30,60	4,10	180	0283
2	1,91	24,00	0,29	0,39	1,34	47,00	12,50	15,20	1,63	180	0283
3	2,59	19,00	1,39	3,00	2,16	34,70	7,32	53,60	16,00	180	0283
4	2,60	21,30	0,22	0,25	1,13	34,60	8,20	8,40	1,20	180	0283
5	2,60	21,30	0,25	0,30	1,20	34,60	8,20	9,60	1,40	180	0283
6	2,60	21,30	0,40	0,55	1,37	34,60	8,20	15,50	2,60	180	0283
7	2,60	21,30	0,65	0,96	1,47	34,60	8,20	25,00	4,50	180	0283
8	2,60	21,30	0,75	1,33	1,77	34,60	8,20	28,80	6,25	180	0283
9	2,60	19,00	1,00	1,90	1,90	34,60	7,30	38,40	10,00	180	0283
10	2,60	19,20	1,10	2,15	1,95	34,60	7,35	42,50	11,20	180	0283
11	2,00	30,50	0,18	0,21	1,17	50,00	15,25	9,00	0,69	200	0262
12	2,00	30,50	0,20	0,24	1,20	50,00	15,25	10,00	0,80	200	0262
13	2,00	30,50	0,25	0,33	1,32	50,00	15,25	12,50	1,10	200	0262
14	2,00	30,50	0,35	0,50	1,43	50,00	15,25	17,50	1,64	200	0262
15	2,00	30,50	0,40	0,64	1,60	50,00	15,25	20,00	2,10	200	0262
16	2,00	30,50	0,48	0,83	1,73	50,00	15,25	24,00	2,72	200	0262
17	2,00	30,50	0,50	0,87	1,74	50,00	15,25	25,00	2,85	200	0262
18	2,00	30,50	0,55	1,00	1,82	50,00	15,25	27,50	3,28	200	0262
19	2,00	30,50	0,56	1,13	2,00	50,00	15,25	28,00	3,70	200	0262
20	2,00	30,50	0,62	1,22	1,97	50,00	15,25	31,00	4,00	200	0262
21	2,00	30,50	0,94	1,95	2,08	50,00	15,25	47,00	6,40	200	0262
22	2,00	30,50	0,15	0,30	2,00	150,00	15,25	7,50	0,98	600	0396
23	2,00	30,50	0,60	2,00	3,33	150,00	15,25	30,00	6,60	600	0396
24	2,00	30,50	0,70	3,00	4,28	150,00	15,25	35,00	9,85	600	0396
25	2,00	30,50	0,70	3,10	4,44	150,00	15,25	35,00	10,10	600	0396
26	2,00	30,50	0,80	3,50	4,37	150,00	15,25	40,00	11,45	600	0396
27	2,00	30,50	0,85	3,56	4,18	150,00	15,25	42,00	11,65	600	0396
28	2,30	30,50	0,50	1,50	3,00	130,00	13,25	21,70	4,90	600	0396
29	2,30	30,50	0,60	2,00	3,33	130,00	13,25	26,00	6,60	600	0396
30	2,30	30,50	0,80	3,00	3,75	130,00	13,25	34,70	9,85	600	0396
31	2,30	30,50	0,90	3,50	3,90	130,00	13,25	39,00	11,45	600	0396
32	2,30	30,50	1,00	3,70	3,70	130,00	13,25	43,50	12,10	600	0396
33	2,30	30,50	1,00	3,80	3,80	130,00	13,25	43,50	12,45	600	0396
34	2,63	20,60	0,18	0,41	2,27	123,00	7,80	6,80	2,00	650	1,19
35	2,63	20,00	0,23	0,58	2,52	123,00	7,60	8,80	2,90	650	1,19
36	2,63	20,00	0,30	0,81	2,80	123,00	7,60	11,50	4,05	650	1,19
37	2,63	20,00	0,58	1,90	3,27	123,00	7,60	22,00	9,50	650	1,19
38	2,63	20,60	0,66	2,30	3,48	123,00	7,80	25,00	11,15	650	1,19
39	2.64	20,80	0,75	2,50	3,34	123,00	7,90	28,40	12,00	650	1,19

Tabloul nr. 4

Alamă laminată la cald

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}\%$	$\frac{\Delta B}{B}\%$	D mm	V m/s
1	15,00	40,00	1,80	0,36	0,20	21,80	2,66	12,00	0,90	650	048
2	15,00	35,00	1,90	0,45	0,24	21,80	2,33	12,70	1,30	650	048
3	15,00	40,00	1,92	0,46	0,24	21,80	2,66	12,80	1,15	650	048
4	15,00	35,00	2,30	0,79	0,34	21,80	2,33	15,40	2,25	650	048
5	15,00	40,00	2,30	0,72	0,31	21,80	2,66	15,40	1,80	650	048
6	15,00	40,00	2,55	1,00	0,39	21,80	2,66	17,00	2,50	650	048
7	15,00	40,00	2,70	1,20	0,45	21,80	2,66	18,00	3,00	650	048
8	15,00	35,00	3,00	1,60	0,53	21,80	2,33	20,00	4,50	650	048
9	15,00	35,00	3,15	2,10	0,67	21,80	2,33	21,00	6,00	650	048
10	15,00	40,00	3,15	2,05	0,65	21,80	2,66	21,00	5,00	650	048
11	15,00	40,00	3,70	2,80	0,76	21,80	2,66	24,60	7,00	650	048

Tabloul nr. 4 (continuare)

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta B}{H}$ %	$\frac{\Delta B}{B}$ %	D mm	V m/s
12	15,00	35,00	3,75	3,00	0,80	21,80	2,33	25,00	8,60	650	048
13	15,00	35,00	4,00	3,30	0,82	21,80	2,33	26,70	9,50	650	048
14	15,00	40,00	4,10	3,80	0,93	21,80	2,66	27,30	9,50	650	048
15	15,00	35,00	4,60	4,50	0,98	21,80	2,33	30,70	12,85	650	048
16	15,00	40,00	4,90	5,20	1,06	21,80	2,66	32,70	13,00	650	048
17	15,00	35,00	5,00	5,80	1,16	21,80	2,33	33,60	16,60	650	048
18	15,00	40,00	5,30	6,80	1,28	21,80	2,66	35,30	17,00	650	048
19	15,00	35,00	5,50	7,40	1,34	21,80	2,33	36,70	21,00	650	048
20	15,00	40,00	6,00	9,40	1,57	21,80	2,66	40,00	23,50	650	048
21	15,00	35,00	6,20	10,20	1,65	21,80	2,33	41,30	29,20	650	048
22	15,00	35,00	6,50	11,40	1,76	21,80	2,33	43,30	32,60	650	048
23	15,00	40,00	6,50	11,20	1,72	21,80	2,66	43,30	26,60	650	048
24	15,00	35,00	7,00	13,50	1,93	21,80	2,33	46,70	38,60	650	048
25	15,00	40,00	7,20	15,60	2,17	21,80	2,66	48,00	39,00	650	048
26	15,00	35,00	7,50	16,10	2,15	21,80	2,33	50,00	46,00	650	048
27	15,00	40,00	7,60	17,00	2,24	21,80	2,66	50,70	42,50	650	048
28	15,00	40,00	7,80	18,00	2,31	21,80	2,66	52,00	45,00	650	048
29	15,00	40,00	8,00	20,00	2,50	21,80	2,66	53,30	50,00	650	048
30	15,00	40,00	8,50	22,00	2,59	21,80	2,66	56,70	55,00	650	048

Tabloul nr. 5

Aluminiu laminat la rece

Nr.	H mm	B mm	ΔH mm	ΔB mm	$\frac{\Delta B}{\Delta H}$	$\frac{R}{H}$	$\frac{B}{H}$	$\frac{\Delta H}{H}$ %	$\frac{\Delta H}{B}$ %	D mm	V m/s
1	1,15	28,10	0,50	1,00	2,00	87,00	24,40	43,50	3,16	200	0262
2	1,23	27,20	0,58	1,20	2,07	81,50	22,00	47,00	4,40	200	0262
3	1,32	33,00	0,64	1,00	1,56	76,00	25,00	48,50	3,03	200	0262
4	1,43	36,90	0,53	0,70	1,30	70,00	25,80	37,00	1,89	200	0262
5	1,65	25,70	0,98	2,10	2,14	60,60	15,60	59,40	8,15	200	0262
6	1,68	26,30	0,93	2,20	2,36	59,50	15,60	55,30	8,36	200	0262
7	1,71	25,60	0,75	1,40	1,87	58,50	14,95	43,80	5,47	200	0262
8	2,05	39,60	1,12	0,70	0,62	48,80	19,30	54,70	1,76	200	0262
9	2,28	28,70	1,19	0,60	0,50	44,00	12,60	52,20	2,09	200	0262
10	2,01	31,80	1,16	0,50	0,43	52,30	15,80	58,00	1,57	210	033
11	2,04	32,10	0,68	0,20	0,29	51,50	15,70	33,40	0,62	210	033
12	3,00	30,00	0,60	1,50	2,50	35,00	10,00	20,00	5,00	210	033
13	3,00	30,00	0,84	1,00	1,19	35,00	10,00	28,00	3,30	210	033
14	3,00	30,00	1,32	2,00	1,52	35,00	10,00	44,00	6,70	210	033
15	3,00	30,00	1,44	2,80	1,94	35,00	10,00	48,00	9,30	210	033
16	3,00	30,00	1,57	2,90	1,84	35,00	10,00	52,40	9,10	210	033
17	3,00	30,00	1,64	2,30	1,40	35,00	10,00	54,70	7,70	210	033
18	3,00	30,00	1,75	2,80	1,60	35,00	10,00	58,40	9,30	210	033
19	3,00	30,00	1,85	2,40	1,30	35,00	10,00	61,70	8,00	210	033
20	2,02	30,20	0,76	1,40	1,84	105,00	14,90	37,60	4,60	425	038
21	2,03	31,30	1,06	4,30	3,90	104,00	15,40	52,70	14,00	425	038
22	2,04	31,60	1,04	2,60	2,50	104,00	15,00	51,00	8,10	425	038
23	2,05	32,30	0,74	1,20	1,62	103,00	15,50	36,00	3,40	425	038
24	2,06	30,00	0,84	1,40	1,67	102,50	14,50	40,50	4,70	425	038
25	3,03	30,30	0,99	2,30	2,35	107,00	10,00	32,60	7,60	650	1,19
26	3,05	29,90	2,47	16,80	6,80	106,50	9,80	81,00	56,00	650	1,19
27	3,06	30,00	1,73	6,90	4,00	106,00	9,80	56,50	23,00	650	1,19
28	3,06	32,00	1,78	9,10	5,10	106,00	9,90	57,50	28,40	650	1,19
29	3,07	30,70	2,50	12,40	4,95	106,00	10,00	81,50	40,40	650	1,19
30	3,99	41,60	0,95	1,30	1,37	81,50	10,40	23,80	3,12	650	1,19
31	4,00	41,30	0,84	1,10	1,31	81,40	10,30	21,00	2,42	650	1,19
32	4,01	43,40	1,09	1,60	1,47	81,00	10,80	27,20	3,70	650	1,19
33	4,01	41,50	1,41	3,00	2,13	81,00	10,30	35,30	7,24	650	1,19
34	4,01	40,50	1,96	5,90	3,00	81,00	10,10	49,00	14,50	650	1,19

Pentru determinarea analitică a valorii lăţirii ΔB se determină valoarea lui K cu ajutorul acestor diagrame în funcţie de $\frac{\Delta H}{H}$ şi se înlocuieşte în formula generală (1).

În cazul aluminiului nu s-a reuşit să se găsească o formulă cu caracter general sau să se construiască o nomogramă cu ajutorul căreia să se poată determina valoarea lăţirii aluminiului la laminarea la rece.

Cu toate că şi în cazul aluminiului (după cum se poate observa din tabloul nr. 5) parametrii principali, care influenţează lăţirea, sînt tot înălţimea (respectiv grosimea) laminatului înainte de trecere, apoi lăţimea laminatului înainte de trecere, reducerea absolută (ΔH), precum şi raza de lucru a cilindrilor de laminare, totuşi lăţirea acestui metal nu se face după aceleaşi legi, ca şi în cazul cuprului sau al alamei.

Ceea ce se poate constata însă în urma experienţelor de serie mare executate de noi cu aluminiu, este că valoarea raportului $\frac{\Delta B}{\Delta H}$ este mult mai mare, decît în cazul celorlalte metale, ceea ce denotă o lăţire mai pronunţată a aluminiului, în funcţie de mărimea absolută a reducerii în timpul laminării, în comparaţie cu lăţirea cuprului, a alamei şi a oţelului.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО УШИРЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПРОКАТКЕ НЕКАЛИБРОВАННЫМИ ВАЛКАМИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе исследуется уширение цветных металлов при прокатке некалиброванными валками. Для определения формул и номограмм, которые бы дали возможность прокатчикам вычислить величину уширения этих металлов во время прокатки, был выполнен ряд опытов, которые приводятся в статье в виде таблиц.

В результате сравнительного изучения цветных металлов и стали, было установлено, что факторы, которые решающим образом влияют на величину уширения во время прокатки, одни и те же. На этом основании, а также на основании проведенных расчетов и испытаний, установили дальше, что номограмма Ф. Риделя для определения уширения при прокатке стали, является применимой и в случае прокатки меди и латуни, при условии введения поправки к прямой части номограммы.

Авторам удалось построить, на основе номограммы Риделя, номограммы для определения уширения при прокатке меди и латуни; исходя из полученных результатов, они вывели и формулу, при помощи которой можно аналитически определить величину уширения при прокатке этих металлов.

Для алюминия не удалось пока найти формулы общего характера, но, в результате проведенных опытов, установили, что алюминий обнаруживает, по сравнению с медью или латунью, более ярко выраженное уширение, в зависимости от абсолютной величины обжатия.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Номограмма для холоднокатанной меди.
Рис. 2. — Номограмма для горячекатанной меди.
Рис. 3. — Номограмма для холоднокатанной латуни.
Рис. 4. — Номограмма для горячекатанной латуни.
Рис. 5. — Изменение K для горячекатанной меди.
Рис. 6. — Изменение K для горячекатанной латуни.
Рис. 7. — Изменение K для холоднокатанной латуни.

DÉTERMINATION DE L'ÉLARGISSEMENT LIBRE DES MÉTAUX NON FERREUX DANS LE CAS DU LAMINAGE PAR CYLINDRES NON CALIBRÉS

(RÉSUMÉ)

Le présent travail traite de l'élargissement des métaux au laminage par cylindres non calibrés. Pour établir des formules et des nomogrammes donnant aux lamineurs la possibilité de calculer la valeur de l'élargissement de ces métaux pendant le laminage, on a exécuté toute une série d'expériences exposées dans ce travail sous forme de tableaux.

Par suite d'une étude comparative entre des métaux non ferreux et l'acier, on a constaté que ce sont les mêmes facteurs qui déterminent d'une façon décisive la valeur de l'élargissement pendant le laminage. Tenant compte de cette observation et à la suite des calculs et essais effectués, on a constaté que le nomogramme de F. Riedel pour la détermination de l'élargissement au laminage de l'acier, peut également être valable dans le cas du laminage du cuivre et du laiton, avec une correction de la partie droite du nomogramme.

Ayant réussi à construire, sur le squelette du nomogramme de F. Riedel, des nomogrammes pour la détermination de l'élargissement dans le cas du laminage du cuivre et du laiton, les auteurs ont également établi, à partir des résultats obtenus, une formule à l'aide de laquelle on peut déterminer analytiquement la valeur de l'élargissement dans le cas du laminage de ces métaux.

Dans le cas de l'aluminium, on n'a pas pu trouver une formule ayant un caractère général, mais, à la suite des expériences effectuées, on a constaté que ce métal présente un élargissement plus prononcé, en fonction de la grandeur absolue de la réduction de hauteur, par comparaison à l'élargissement du cuivre ou du laiton.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Nomogramme pour le cuivre laminé à froid.
Fig. 2. — Nomogramme pour le cuivre laminé à chaud.
Fig. 3. — Nomogramme pour le laiton laminé à froid.
Fig. 4. — Nomogramme pour le laiton laminé à chaud.
Fig. 5. — Variation de K pour le cuivre laminé à chaud.
Fig. 6. — Variation de K pour le laiton laminé à chaud.
Fig. 7. — Variation de K pour le laiton laminé à froid.

BIBLIOGRAFIE

1. B. P. Bahtinov i M. M. Sternov, *Kalibrovka prokatnîh valkov*. Moscova, Metallurghizdat, 1953.
2. A. P. Vinogradov i G. A. Vinogradov, *Kalibrovka prokatnîh valkov*. Leningrad - Moscova, Metallurghizdat, 1950.
3. Werner Lueg, *Die Ermittlung der Breitenzunahme beim Warmwalzen von Stahl auf glatten Walzbahn*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, ianuarie-februarie 1949, p. 59.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

PRELUCRAREA METALELOR
PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

CERCETARE ASUPRA CONDIŢIILOR DE PRINDERE ÎN LAMINARE *)

DE
R. FISCHGOLD

I. INTRODUCERE

Studiul problemei condiţiilor de prindere a metalului de către cilindrii în procesul de laminare este o chestiune care prezintă un covîrşitor interes, atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic. Într-adevăr, prinderea este prima etapă pe drumul obţinerii profilului dorit. Condiţiile de prindere se caracterizează prin expresia: $\Delta h = D(1 - \cos \alpha)$, în care sînt legaţi trei parametri fundamentali şi anume reducerea Δh, diametrul de lucru D şi unghiul de prindere α (se presupune că viteza de laminare şi temperatura metalului sînt factori constanţi pentru intervalul de timp luat în considerare). Din formula dată mai sus, se vede că mărirea reducerii pe trecere (deci şi productivitatea agregatului) se poate realiza prin mărirea unghiului α (unii autori preferă folosirea indicelui $\frac{\Delta h}{D}$, denumit de ei coeficient de prindere).

Practicienii laminorişti cunosc de multă vreme faptul că valoarea acestui unghi este limitată ($\alpha \leqslant 35°$).

Analiza teoretică a procesului de prindere a permis să se facă o serie de deducţii de mare importanţă. Prof. I. M. Pavlov a indicat [1] existenţa a trei stadii diferite în procesul de laminare (fig. 1 *a*) şi *b*)) din punctul de vedere al posibilităţii varierii lui α (a creşterii sale).

În primul stadiu (prinderea propriu-zisă), valoarea lui α, în condiţii obişnuite, nu poate depăşi valoarea mai sus-amintită.

În stadiul al doilea (procesul stabilizat), valoarea lui α poate fi mărită prin diferite procedee artificiale cum ar fi: introducerea barei între cilindri în mod forţat, adică cu o împingere puternică executată de un mecanism special, apropierea cilindrilor între ei în timpul laminării propriu-zise, ascuţirea unui cap al barei (cel ce se introduce între cilindri) etc.

În al treilea stadiu (laminarea capătului anterior al barei) valoarea lui α scade de la o valoare maximă la zero.

*) Prezenta lucrare reprezintă un rezumat al tezei de disertaţie susţinută la Moscova în noiembrie 1954. Conducător ştiinţific, membru corespondent al Acad. de ştiinţe a U.R.S.S. prof. dr. ing. I. M. Pavlov.

Dacă vom reuși să înlăturăm printr-un mijloc oarecare greutățile legate de realizarea primului stadiu (de exemplu cu unul din procedeele anterior amintite), rezultă că vom putea mări considerabil unghiul de prindere, eventual chiar de două ori în raport cu valoarea ce o are în stadiul inițial. Aceasta se vede imediat comparînd și cele două relații care ne dau condițiile necesare și suficiente pentru începerea procesului de laminare (stadiul I) și desfășurarea sa (stadiul II stabilizat), respectiv: $\alpha_I \leqslant \varphi_I$ și $\alpha_{II} \leqslant 2\,\varphi_{II}$, în care prin α_I și α_{II} am notat valorile unghiului de prindere în stadiul I, respectiv II (prin φ_I și φ_{II} am notat valorile corespunzătoare ale unghiului de frecare).

Problema de a se ști care sînt limitele admisibile pentru α, este foarte grea, deoarece α este o funcție complexă, legată în mod indirect (prin valoarea coefi-

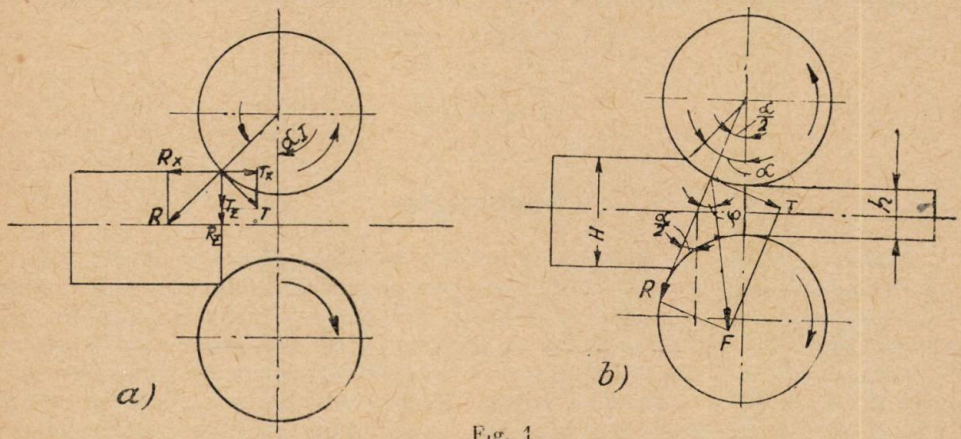


Fig. 1

a) — Forțele ce se exercită asupra barei în momentul prinderii.
b) — Schema acțiunii forțelor în timpul procesului stabilizat.

cientului de frecare dintre metal și cilindri) de o serie de factori ca de exemplu: temperatura metalului, viteza de laminare, proprietățile plastice ale metalului laminat, rigiditatea cilindrilor etc.

Se știe că multă vreme a predominat ideea că gradul de reducere a metalului într-o singură trecere (cu alte cuvinte și unghiul de prindere) este o mărime limitată $\left(\lambda = \frac{H}{h} \leqslant 2 \text{ după Kirchberg}\right)$.

Lucrarea de față are ca scop tocmai de a aduce o contribuție la lămurirea acestei chestiuni, de o covîrșitoare importanță atît teoretică cît și practică, cercetîndu-se dependența lui α de următorii factori:

a) natura și compoziția metalului;
b) temperatura metalului laminat;
c) gradul de complexitate a schemei de laminare;
d) condițiile frecării pe suprafața de contact dintre cilindri și metalul laminat.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru executarea prezentei lucrări au fost folosite următoarele materiale: oțel 10, oțel 40, oțel ШХ—15 *), cupru roșu aluminiu și plumb.

*) Compoziția oțelului ШХ—15: C — 0,95 %; Mn — 0,2 %; Si—0,15 %, Cr — 1,3 %; Ni — 0,3 %: P — 0,027 %; S — 0,020 %.

Experiențele s-au desfășurat în condiții de laborator la un laminor experimental duo, $D = 125$ mm, $v = 0{,}42$ m/s. Suprafața cilindrilor era șlefuită grosolan. Spre a ușura introducerea eșantioanelor perpendicular pe axul cilindrilor, s-au prevăzut ghidaje. Încălzirea a fost făcută într-un cuptor electric cu bare de silitră. Cilindrul superior avea imprimate pe suprafața sa niște găurele practicate la distanța $d = 60$ mm și care se imprimau pe metalul laminat.

Eșantioanele utilizate în aceste experiențe aveau o formă specială și anume cu o porțiune inițială dreaptă care ocupa cam jumătate din lungimea totală, urmată de o porțiune în formă de pană.

Forma specială a acestor eșantioane a fost dictată de necesitatea de a se îndeplini simultan următoarele observații și măsurători:

a) obținerea unui unghi maxim de prindere α_I (în primul stadiu);

b) obținerea unui unghi de contact maxim posibil în decursul procesului stabilizat (α_{II}) în momentul cînd cilindrul patinează pe metal;

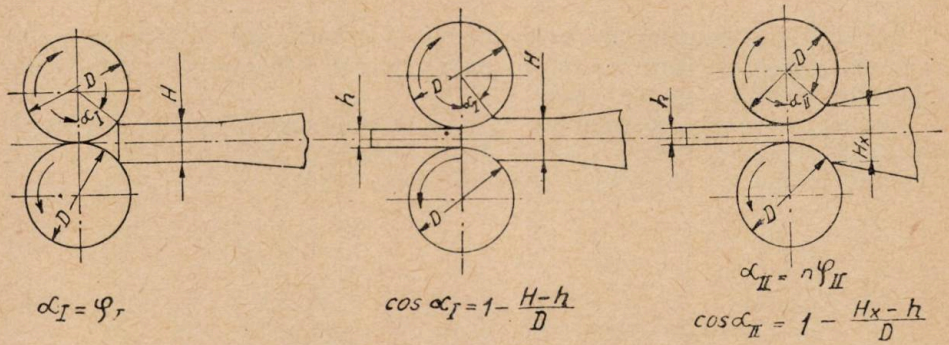


Fig. 2. — Metodica desfășurării experiențelor.

c) determinarea variației coeficientului de frecare între cilindri și metal în procesul de laminare.

Dimensiunile eșantioanelor au fost astfel alese încît să asigure prinderea barei de către cilindri în primul moment ($H \geqslant \Delta h_{max}$) și patinarea cilindrului pe metal în timpul procesului stabilizat ($H_x \geqslant \Delta H_{xmax}$), cînd se realizează unghiul de contact maxim posibil.

La confecționarea eșantioanelor s-a dat o atenție deosebită preciziei prelucrării marginilor acestora spre a se realiza condiții cît mai bune de prindere.

Toate eșantioanele au avut dimensiuni identice, atît cele din oțel, cît și cele din metale neferoase.

Experiențele s-au desfășurat în modul arătat în figura 2.

Eșantionul, fie în stare rece, fie încălzit, era lipit de cilindri fără un efort extern de împingere (se asigura prinderea « naturală »). Cilindrul superior era ridicat încet pînă în momentul în care distanța dintre cilindri permitea prinderea și deci realizarea unui unghi α_{Imax}.

În acel moment putem considera că:

$$\alpha_I = \varphi_I \quad \text{și} \quad \mu = \operatorname{tg}\alpha_I = \operatorname{tg}\varphi_I . \tag{1}$$

După ce se lamina prima porțiune a eșantionului, pentru care reducerea $\Delta h = H - h = \text{const.}$, procesul de reducere continua în lungul penei, astfel încît reducerea $\Delta h_x = H_x - h$, devenea un factor variabil.

Într-o secțiune determinată H_x (în raport cu temperatura de laminare, natura metalului etc.) are loc alunecarea (patinarea) cilindrului pe metal și oprirea procesului de laminare. La toate eșantioanele laminate se văd urmele unei puternice alunecări în secțiunea finală H_x. În acel moment se oprea motorul, se ridica cilindrul superior și se scotea eșantionul, făcîndu-se pe el măsurătorile corespunzătoare, cu o precizie de $\pm 0{,}05$ mm.

Secțiunea H_x ne determină acel moment în care atingîndu-se valoarea unghiului maxim de contact α_{II}, laminarea mai este încă posibilă.

Unghiurile $\alpha_{I_{max}}$ și $\alpha_{II_{max}}$ au fost determinate din formulele:

$$\cos \alpha_{I_{max}} = \frac{D-(H-h)}{D}, \qquad \cos \alpha_{II_{max}} = \frac{D-(H_x-h)}{D}. \tag{2}$$

Condițiile experiențelor au permis într-un mod foarte clar să se arate posibilitățile de mărire a reducerilor (într-o singură trecere), în raport cu cele admise în practica curentă a multor uzine.

Semnele executate pe cilindrul superior se imprimau pe prima porțiune a eșantionului (unde reducerea este un factor constant), dînd posibilitatea să se efectueze calculul avansului, după formula foarte simplă:

$$S = \frac{l' - l}{l'}, \tag{3}$$

unde: S = avansul,
l' = distanța între semnele imprimate pe eșantion,
l = distanța între semnele imprimate pe cilindri.

Cunoscînd pe S, se putea afla unghiul critic.

Pentru aceasta s-a utilizat formula clasică a lui Fink, completată cu corecțiile lui Pavlov (în funcție de gradul de lățire)

$$\cos \gamma = \frac{d+h}{2d} + \sqrt{\left(\frac{d+h}{2d}\right)^2 - \left(\frac{S}{100}+1\right)\frac{h}{d.\frac{B\gamma}{B_2}}} \tag{4}$$

unde d = diametrul cilindrului,
h = înălțimea barei după laminare,
B_γ = lățimea barei în secțiunea critică,
B_2 = lățimea barei după laminare.

O dată ce unghiul γ a fost determinat, se poate afla unghiul de frecare φ_{II} al procesului stabilizat

$$\varphi_{II} = C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \frac{\alpha^2}{2C_1\alpha - 4\gamma}, \tag{5}$$

unde C_1, C_2, C_3 sînt coeficienții de corecție definiți prin nomograme [2].

Din formulele (1) și (5) se poate afla valoarea raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$ care caracterizează variația coeficientului de frecare prin trecerea de la stadiul de prindere, la procesul stabilizat.

Pe de altă parte, formula (2) a permis determinarea valorii unghiurilor $\alpha_{I_{max}}$ și $\alpha_{II_{max}}$.

De asemenea, se știe că în procesul stabilizat, între unghiul de frecare φ_{II} și unghiul de contact α_{II} există o relație foarte simplă și anume

$$\alpha_{II} = n\,\varphi_{II}, \tag{6}$$

unde n este coeficientul de înclinație a rezultantei forțelor elementare acționînd de-a lungul arcului de contact dintre metal și cilindru. În cazul unei distribuții uniforme a acestor forțe pe arcul de contact, $n = 2$.

Din împărțirea formulelor (6) și (1) obținem

$$\frac{\alpha_{II}}{\alpha_{I}} = n\left(\frac{\alpha_{II}}{\varphi_{I}}\right) = K. \tag{7}$$

Indicele K astfel definit este o caracteristică foarte importantă a procesului de laminare, deoarece permite o determinare și calitativă și cantitativă a mărimii « prisosului » de forțe de frecare ce pot fi utilizate în trecerea de la stadiul inițial la cel stabilizat, pentru mărirea gradului de reducere.

După cum se vede din formula (7), această mărime caracterizată prin coeficientul K depinde de poziția rezultantei și de gradul de scădere a coeficientului de frecare $\mu = \operatorname{tg}\varphi$, în decursul trecerii la stadiul stabilizat.

Dacă datorită unor împrejurări deosebite (cum ar fi cazul laminării la rece), unghiurile de frecare φ_{II} și φ_{I} sînt practic egale, atunci formula (7) capătă un aspect particular și anume:

$$K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_{I}} = n. \tag{8}$$

Experiențele făcute de noi au confirmat justețea teoretică a acestei expresii.

Micșorarea temperaturii suprafeței eșantionului din momentul scoaterii din cuptor și pînă în primul moment al prinderii a fost controlată cu ajutorul unor curbe de răcire a eșantioanelor încălzite, executate înainte de experiență, pentru fiecare material în parte.

Spre a putea da o apreciere cel puțin calitativă a influenței gradului de complexitate [2] [3] a schemei de laminare asupra coeficientului K, au fost executate niște eșantioane speciale cu profil rotund spre a se realiza schema a doua (după clasificarea lui P a v l o v [2]), adică laminarea profilului rotund cu cilindri drepți (necalibrați).

Metodica executării cercetării a fost identică cu cea descrisă anterior. Diametrele variabile ale eșantioanelor determinau în secțiunea respectivă unghiurile maxime α_{I_M} și α_{II_M} (deoarece în acest caz unghiul de prindere este o mărime variabilă în fiecare secțiune, se alegeau valorile cele mai mari).

Drept unghi α_{II_M} a fost ales unghiul definit de vîrful suprafeței triunghiulare de contact între metal și cilindru.

În cazul laminării după schema a doua, coeficientul K_{II} a fost definit [2] ca raportul celor două valori α_{I_M} și α_{II_M} astfel

$$K_{II} = \frac{\alpha_{II_M}}{\alpha_{I_M}}. \tag{9}$$

III. EXAMINAREA DATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE

1. Schimbarea unghiurilor de prindere-limită în funcție de temperatură

Pentru unul și același material au fost construite curbele

$$\alpha_I = f(T) \quad \text{și} \quad \alpha_{II} = f(T) \text{ (fig. 3, } a), b), c) \text{ și } d)).$$

Pentru oțelul 40 (pentru oțelul 10 au fost obținute exact aceleași curbe), funcția $\alpha = f(T)$ este reprezentată printr-o curbă cu alură crescătoare într-un

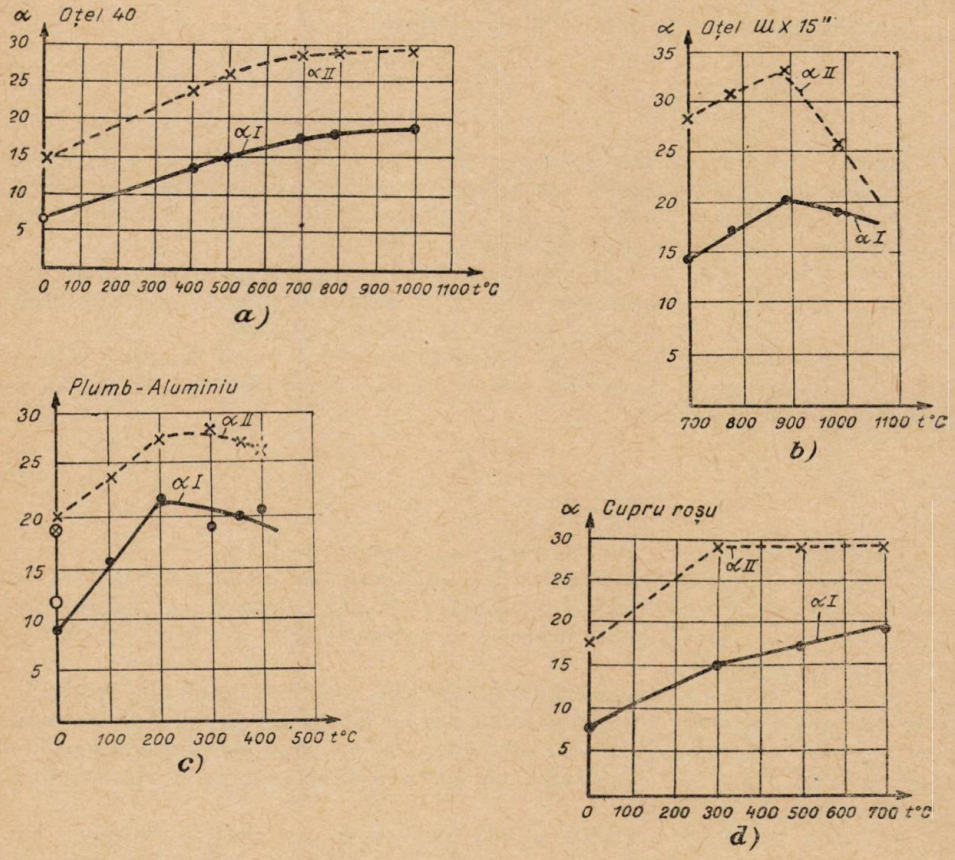


Fig. 3

Dependența unghiurilor de prindere de temperatură (după schema I)

a) oțel 40,
b) oțel MX—15,
c) plumb și aluminiu,
d) cupru roșu.

interval foarte larg de temperaturi (de la laminarea la rece și pînă la $T \approx 700 \ldots 800°C$).

Din examinarea curbelor reiese tendința formării unui maxim în regiunea $T \approx 700 \ldots 800°C$ (în special pentru curba $\alpha_{II} = f(T)$), deoarece coeficientul de

frecare are o valoare maximă în această regiune. Pentru oțelul ШX—15 acest maxim apare deplasat în regiunea temperaturilor mai ridicate ($T \approx 900...950°C$).

Pentru aluminiu și cupru curbele respective prezintă de asemenea un maximum deplasat în direcția temperaturilor mai scoborîte ($T \approx 200°C$ pentru Al, $T \approx 300°C$ pentru Cu).

Este interesant de remarcat că în toate cazurile, curbele $\alpha_I = f(T)$ și $\alpha_{II} = f(T)$ se situează la o distanță apreciabilă una de alta. Această distanță caracterizează un anumit *prisos de forțe de frecare* ce se ivesc în laminare în timpul trecerii de la stadiul de prindere la cel stabilizat. Din aceste diagrame reiese în mod foarte clar ce posibilități considerabile de ridicare a productivității oferă mărirea unghiului de prindere (chiar procesele cele mai intensive și progresive de laminare, nu se situează deasupra curbei $\alpha_I = f(T)$).

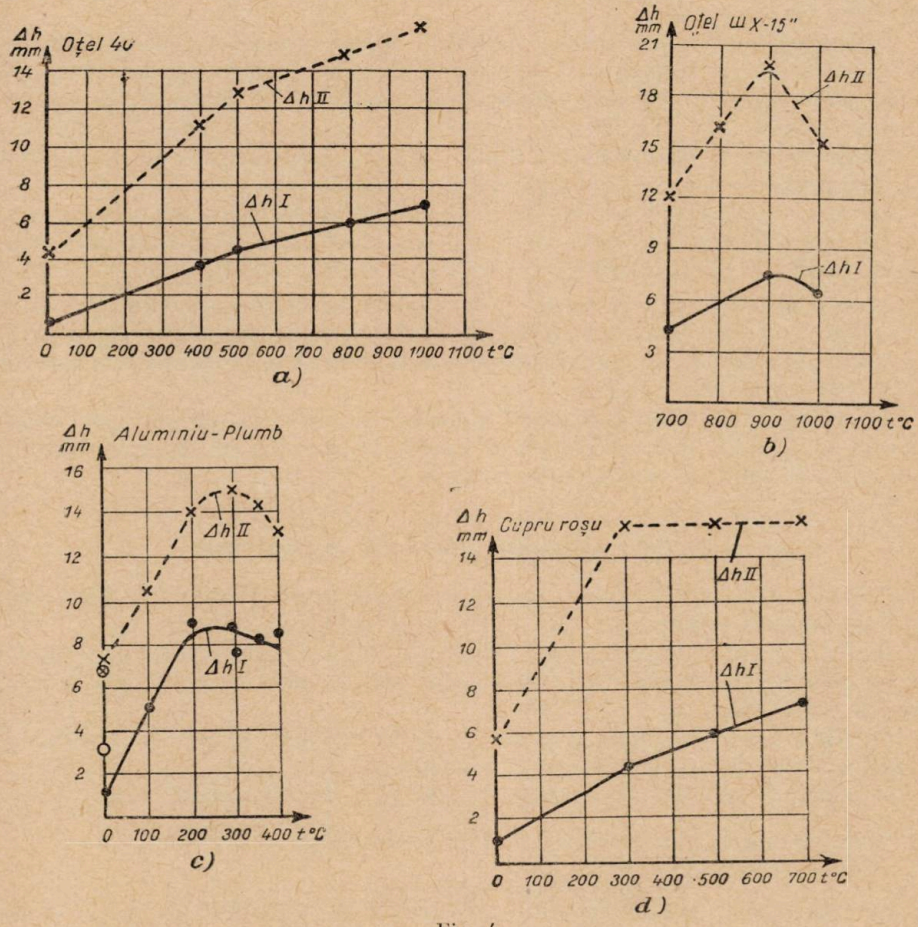


Fig. 4

Dependența reducerilor de temperatură (după schema I)

a) oțel 40,
b) oțel ШX — 15,
c) plumb și aluminiu,
d) cupru roșu.

Dacă examinăm aceleași curbe, în cazul oțelului aliat ШX—15, se constată că în ciuda faptului că avem de-a face cu o cădere accentuată a coeficientului de frecare $\left(\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I} = 0{,}7\ldots0{,}9\right)$ curba $\sigma_{II} = f(T)$ continuă să se situeze mereu deasupra curbei $\sigma_I = f(T)$.

În toate cazurile examinate de noi (mai ales pentru laminarea la rece), se observă o mărire considerabilă a unghiului de prindere prin trecerea la procesul stabilizat ($\sigma_{II} > \sigma_I$).

Este remarcabil că în condițiile cercetării noastre s-au obținut (vezi tablourile nr. 3, 7, 10) pentru laminarea la rece astfel de valori pentru σ_{II}, care de regulă pentru materialul cercetat sînt caracteristice pentru σ_I la laminarea la cald, de exemplu: pentru Al — 20°, pentru Cu — 17°30′, pentru oțel 40—15° etc.

La laminarea la cald diferența dintre σ_{II} și σ_I (la o temperatură dată) tinde să se micșoreze pe măsură ce temperatura de laminare crește.

Aceasta se reflectă bineînțeles în mod direct asupra regimului ales de reduceri. Au fost construite și o serie de grafice (fig. 4 *a)*, *b)*, *c)* și *d)*) din care reiese clar că pentru o temperatură dată, între curbele $\Delta h_I = f(T)$ și $\Delta h_{II} = f(T)$ se păstrează o distanță care indică în mod convingător marile posibilități ce există și nu sînt folosite la laminarea metalelor mai ales dacă ne gîndim că în marea majoritate a secțiilor de laminoare moderne, se mai lucrează în regimuri de reducere situate sub curba $\Delta h_1 = f(T)$.

De exemplu, se vede că în cazul laminării intensive la rece, se pot obține reduceri de 3—4 ori mai mari decît în condiții « normale » de lucru, utilizate în mod obișnuit, adică cu unghiuri de prindere $\alpha = 3\ldots10°$.

2. Schimbarea indicelui K în funcție de temperatură

Pentru o mai clară înțelegere au fost construite graficele care dau dependența lui K de factorul temperatură ($K = f(T)$) (fig. 5, *a)*, *b)*, *c)*, *d)*).

În toate cazurile examinate de noi, se observă o cădere treptată a curbelor. Pentru toate metodele cercetate, coeficientul K are valori peste 2 (pentru laminarea la rece) (tablourile 3, 7 și 10).

Există o singură excepție și anume în cazul laminării plumbului pentru care în mod constant s-a obținut $K < 2$ (tabloul nr. 13).

O examinare ulterioară a graficelor arată că o ridicare relativ mică a temperaturii de laminare, poate cauza micșorarea raportului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$.

Această scădere a raportului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ este mai accentuată pentru Al și este ceva mai slabă pentru oțel 40 și oțel ШX—15.

Toate experiențele făcute ne îndreptățesc să conchidem că între T și K, există o dependență, care în primă aproximație poate fi considerată ca liniară pentru un larg interval de temperaturi, care include în special domeniul laminării la cald.

În afară de aceasta, valorile numerice ale lui K obținute, au fost aproape identice pentru toate metalele examinate cu excepția plumbului. De aici se poate deduce că natura metalului sau nu influențează sau influențează foarte puțin asupra valorii raportului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$.

3. Influența ecruisajului

După cum a mai fost remarcat, în cazul laminării la rece s-a obținut în mod invariabil pentru toate metalele $K > 2$, cu excepția plumbului pentru care $K < 2$. Această nepotrivire se poate explica, după părerea noastră, numai prin influența unui anumit factor fizic bine determinat, care în cazul de față este ecruisajul metalelor. Se știe că pe măsura deformației (la rece) a metalului între cilindri, în cursul procesului de laminare se produce un ecruisaj care este cu atît mai intens, cu cît ne apropiem de zona de ieșire a metalului dintre cilindri. Acest fapt are adînci

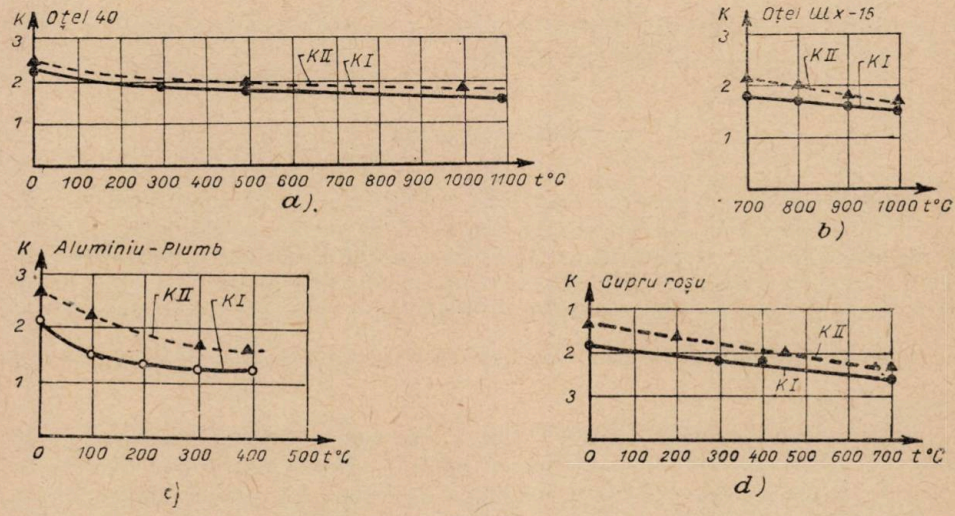


Fig. 5
Dependența raportului K de temperatură.
a) oțel 40,
b) oțel mX—15,
c) plumb și aluminiu,
d) cupru roșu.

repercusiuni asupra distribuției presiunilor elementare de-a lungul arcului de contact, ceea ce are ca efect final deplasarea rezultantei acestora în direcția ieșirii metalului laminat dintre cilindri.

În cazul laminării la cald, efectul ecruisajului este neglijabil (ca și în cazul laminării plumbului) presiunile medii elementare sînt aproximativ uniform distribuite și deci rezultanta tinde să lucreze sub un unghi constant, $\delta \approx \frac{\alpha}{2}$ (fig. 1. *b*).

Aceasta se va reflecta și în valoarea numerică a coeficientului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$. Într-adevăr un calcul elementar arată că pentru $\delta < \frac{\alpha}{2}$, $K > 2$, iar pentru $\delta \geqslant \frac{\alpha}{2}$, $K \leqslant 2$.

Experiențele executate de noi confirmă în general acest punct de vedere în legătură cu distribuția forțelor elementare în regiunea de contact [4], [5] și [6].

Micșorarea valorii raportului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ la temperaturi ridicate, este favorizată în afară de lipsa ecruisajului și de micșorarea coeficientului de frecare, fenomen

probabil condiţionat într-o anumită măsură de prezenţa şi distribuirea păturilor de ţunder formate prin încălzire, la suprafaţa barei ce se lamineză.

Este foarte probabil ca între variaţia mărimii $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$ şi deplasarea rezultantei presiunilor elementare pe arcul de contact, există o anumită legătură, care ar putea face obiectul unor studii ulterioare.

Este interesant de observat, că în împrejurări chiar deosebit de defavorabile (adică a unei considerabile micşorări a raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$), excesul forţelor de frecare, definit de noi prin coeficientul K păstrează o valoare suficient de ridicată ($K = 1{,}35$), spre a avea un interes practic neîndoielnic.

4. Cercetarea raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$

După cum s-a mai arătat, scăderea coeficientului K se poate explica prin micşorarea coeficientului de frecare, la trecerea de la momentul iniţial al prinderii, la procesul stabilizat. Această micşorare a fost stabilită pe calea comparaţiei valorilor lui φ_I şi φ_{II}, calculaţi respectiv cu ajutorul formulei prinderii şi după avans (cu formula dată de F i n k, corectată de P a v l o v), aşa cum s-a indicat mai sus.

S-a putut stabili, că în cazul laminării la cald, factorul $\frac{\varphi_I}{\varphi_{II}}$ are o importanţă fundamentală.

Toate observaţiile făcute ne-au condus la concluzia că starea oxizilor şi distribuţia lor neuniformă influenţează foarte puternic asupra condiţiilor frecării; se remarcă puternica scădere a valorii unghiului de frecare φ_{II} a procesului stabilizat, în comparaţie cu valoarea unghiului de frecare φ_I a fazei iniţiale de prindere. Deoarece $\varphi_{II} < \varphi_I$ şi deci $\left(\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}\right) < 1$, rezultă imediat o scădere a valorii lui $K = n\left(\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}\right)$ fapt confirmat pe cale experimentală (tabloul nr. 24).

În cazul laminării la rece, se obţin rezultate diferite, în ciuda faptului că există o oarecare tendinţă spre micşorarea unghiului φ_{II}, ea nu este însemnată şi practic, putem considera că $\varphi_I \approx \varphi_{II}$, adică ne apropiem foarte mult de un caz ideal pentru care $K = n$, adică « prisosul » forţelor de frecare depinde exclusiv de poziţia rezultantei forţelor elementare acţionînd de-a lungul arcului de contact.

După experienţele noastre (vezi tabl. nr. 24), valorile raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$ variau în limite foarte largi, de la 0,85...0,98 (laminarea la rece) pînă la 0,60...0,90 (laminarea la cald).

5. Influenţa gradului de complexitate a procesului de laminare

O parte însemnată a lucrării noastre a fost consacrată influenţei « complexităţii schemei laminării » asupra valorii coeficientului K.

Pe cîtă vreme în cazul primei scheme, s-a adaptat un profil dreptunghiular, care a fost redus între cilindrii netezi, pentru a doua schemă s-a adaptat un profil rotund care s-a laminat tot între cilindrii netezi.

Trecerea la această schemă mai complexă a introdus noi greutăți legate mai ales de imposibilitatea determinării variației coeficientului de frecare, datorită variabilității aproape a tuturor factorilor (reducerea, unghiurile α_M și α_{II_M} etc).

Eșantioanele confecționate, au permis doar o modelare a procesului de laminare în condiții de lucru variabile pe lățimea lor, precum și determinarea

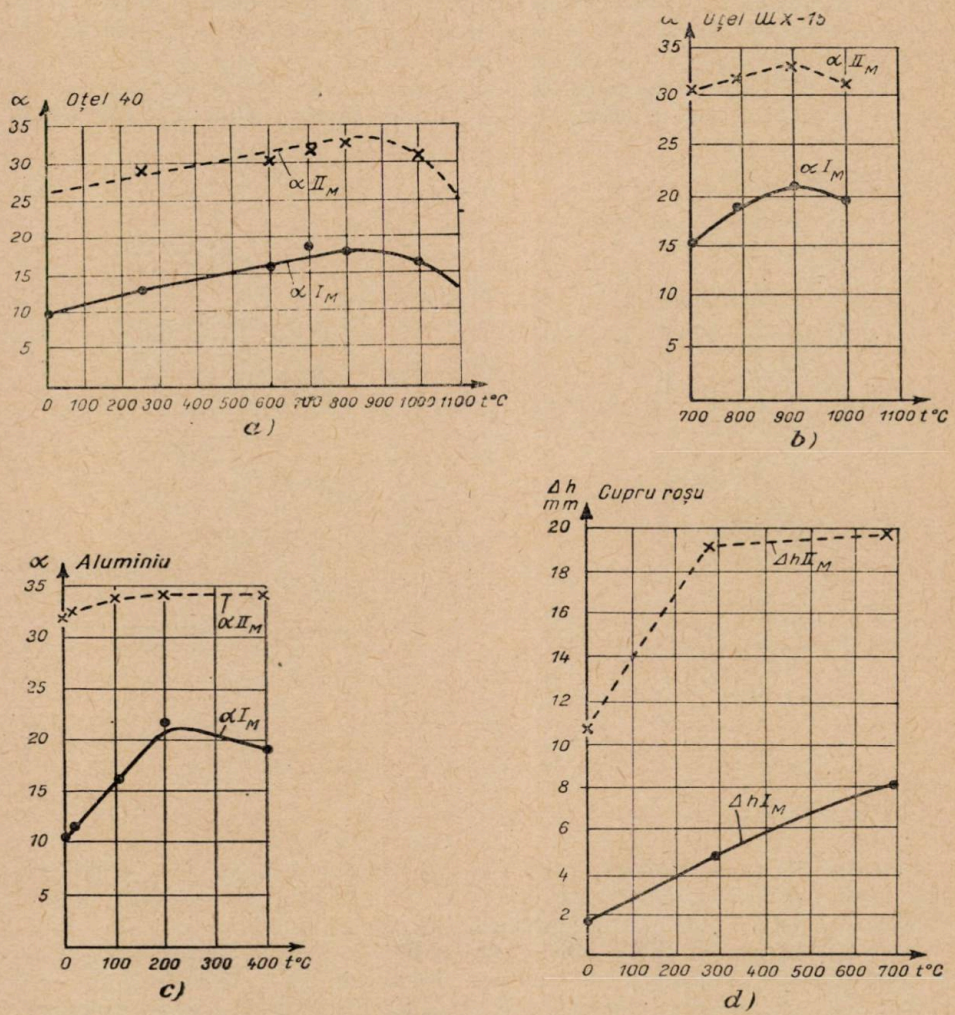


Fig. 6

Dependența unghiurilor de prindere de temperatură (după schema a II-a)

a) oțel 40,
b) oțel mX—15,
c) aluminiu,
d) cupru roșu.

unui șir de relații $K_{II} = f(T)$ (fig. 5, *a*), *b*), *c*), și *d*)), unde prin K_{II} am notat raportul $K_{II} = \frac{\alpha_{II_M}}{\alpha_{I_M}}$, pentru cazul laminării după schema a doua: unghiurile

α_{II_M} și α_{I_M} au fost calculate după reducerea maximă, obținută după diametrele verticale d și D.

Din examinarea rezultatelor, reiese că dependența dintre T și K_{II} are un caracter general în comparație cu curbele precedente. Cu toate că schimbarea coeficientului de frecare ne este necunoscută, se poate afirma, bazați pe datele furnizate de teoria modernă a laminării [3] și [4] că la laminarea după scheme complexe, «prisosul de forțe de frecare» crește, mai ales datorită deplasării rezultantei spre zona de ieșire a metalului dintre cilindri, ca o consecință a mutării centrului de greutate a suprafeței de contact între metal și cilindri (care are în acest caz o formă triunghiulară, față de cea de trapez, după prima schemă).

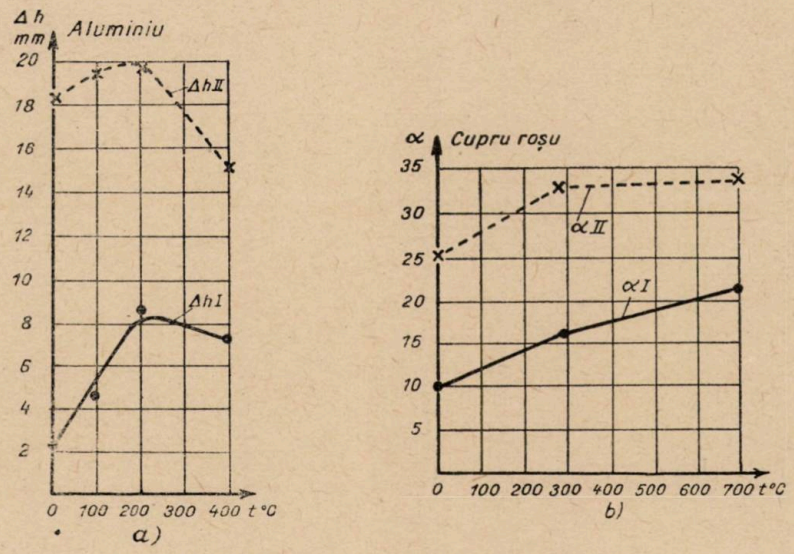


Fig. 7
Dependența reducerilor de temperatură (după schema a II-a).
a) aluminiu,
b) cupru roșu,

Prin trecerea de la laminarea la rece la laminarea la cald se observă din nou aceeași cădere a curbei de la valori destul de ridicate ($K_{II} = 2{,}6 \ldots 2{,}78$) pînă la valori minime ($K_{II} = 1{,}5 \ldots 1{,}75$) (tablourile nr. 14, 17 și 22).

Dacă notăm prin K_I și K_{II} indicii «prisosului» de forțe de frecare după prima și a doua schemă a laminării (de care am amintit mai sus), rezultă că în toate cazurile: $K_{II} > K_I$. Aceasta demonstrează că la laminarea după scheme complexe, contradicția de bază a procesului care promovează formarea unui «prisos» de forțe de frecare în timpul stadiului stabilizat, se adîncește pe măsură ce se trece la forme mai complicate de reducere a metalului (laminarea în calibre).

Considerații similare reiese și din examinarea curbelor $\alpha_{I_M} = f(T)$ și $\alpha_{II_M} = f(T)$ (fig. 6, *a*), *b*), *c*) și *d*)), precum și $\Delta h = f(T)$ pentru schema a II-a (vezi fig. 7, *a*) și *b*)).

Practic, aceasta înseamnă că în cazul laminării în calibre este necesară luarea unor măsuri speciale care să poată evidenția enormele posibilități oferite

de folosirea acestor rezerve ale forțelor de frecare, căutîndu-se proiectarea și construirea de dispozitive, care să poată realiza așa numitele «suprareduceri» ($\lambda > 2$) [1], [7] și [8].

6. Influența stării suprafeței de contact

În executarea experiențelor s-a încercat a se stabili în ce măsură formarea țunderului pe suprafața de contact poate sau nu influența valorile coeficientului K.

În ciuda faptului că experiențele au fost repetate în numeroase rînduri pentru diferite temperaturi, a fost imposibil să se stabilească o relație clară (chiar calitativă). Lipsa aproape completă de date teoretice sau practice în ceea ce privește influența exercitată de natura oxizilor ce alcătuiesc țunderul, asupra valorii coeficientului de frecare, fac necesar ca această chestiune să fie atacată ulterior cu alte metode de cercetare.

O altă serie de experiențe, avînd drept scop studiul influenței stării suprafeței cilindrilor asupra coeficientului K, a fost executată pe eșantioane de plumb și aluminiu (la rece).

S-au creat artificial diferite stări ale suprafeței (cu aderențe de țunder, cu rețea, șlefuire grosolană etc.), laminîndu-se apoi în condițiile generale expuse anterior.

În toate aceste cazuri s-a constatat o mărire simultană a unghiurilor α_I și α_{II}, astfel încît valoarea raportului lor rămîne practic neschimbată. De aici se poate deduce că starea suprafeței cilindrilor nu influențează asupra valorii lui K (dacă se are în vedere laminarea la rece și invariabilitatea celorlalte condiții ale procesului de deformație).

IV. CONCLUZII

În baza celor expuse mai sus se pot trage următoarele concluzii:

1. Problema determinării raportului dintre unghiurile α_{II} și α_I trebuie să fie privită în strînsă corelație cu o serie de factori, ca temperatura de laminare, mijlocul de introducere a metalului între cilindri, distribuția forțelor elementare pe suprafața de contact, ecruisajul metalului, forma suprafeței de contact (aceasta pentru laminarea după scheme complexe) etc.

2. Compoziția metalului nu are o influență însemnată asupra măririi coeficientului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ (dacă nu se ia în considerare ecruisajul).

3. Raportul dintre unghiurile α_{II} și α_I depinde de temperatura de laminare Prin trecerea de la laminare la rece la laminarea la cald valoarea lui $\frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ *se micșorează* (în primă aproximare după o relație liniară).

Valorile ridicate obținute pentru K în cazul laminării la rece ($K > 2$), se explică prin ecruisajul metalului la trecerea între cilindri, fenomen care după cum se știe cauzează o deplasare a rezultantei spre zona de ieșire a metalului.

4. Datele obținute confirmă prezența unor mari rezerve de forme de frecare în toate cazurile, chiar și atunci cînd, datorită unor factori externi (ca de exemplu prezența țunderului) se înregistrează o scădere a coeficientului de frecare).

5. Valoarea coeficientului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ variază în limite largi de la 1,35 la 2,25 la laminarea după prima schemă și ajunge pînă la 2,75 la laminarea după a doua schemă.

6. La o temperatură dată raportul $\frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ depinde de poziția rezultantei (exprimată prin factorul n) și de scăderea coeficientului de frecare (exprimată prin raportul $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$).

7. Prin trecerea de la momentul prinderii la procesul stabilizat, coeficientul de frecare rămîne practic constant pentru laminarea la rece și se micșorează cu maximum 40% în cazul laminării la cald.

8. Gradul de complexitate a schemei laminării are o influență considerabilă asupra lui K mărind valoarea sa (în condițiile experiențelor noastre) pînă la 2,75 și în unele cazuri izolate, chiar mai mult.

9. Prezența unor mari rezerve de forțe de frecare confirmată de cercetarea noastră, arată ca fiind necesar să se elaboreze acele mijloace practice care să permită folosirea acestor rezerve mai ales pe calea înfăptuirii «procesului artificial» al laminării (cînd $\alpha > \varphi$). Aceste rezerve sînt deosebit de mari, în special în cazul laminării după scheme complexe.

10. Datele expuse în prezenta lucrare indică printre altele, posibilitatea de a se folosi într-o singură trecere reduceri foarte mari («suprareduceri»), fără ca prin aceasta metalul să sufere din punctul de vedere al proprietăților sale și a compactității.

11. Procesul de laminare cel mai convenabil este tocmai cel «artificial» ($\alpha > \varphi$), însoțit de «suprareduceri» (alungirea $\lambda > 2$).

Trebuie depuse toate eforturile spre a introduce acest principiu nou, progresiv în proiectarea de laminoare moderne și pe cît posibil în practica uzinelor cu instalații mai vechi.

12. Datele experimentale obținute confirmă întru totul ideile teoretice enunțate mai de mult de către prof. I. M. Pavlov relativ la existența și natura forțelor de frecare aflate în exces în cursul dezvoltării procesului de reducere a metalului prin laminare și în particular asupra importanței deplasării suplimentare a rezultantei în laminarea după scheme complexe (în calibre).

★

Prezenta lucrare reprezintă un rezumat al dizertației executată de autor în laboratorul de laminoare al Institutului oțelului «I. V. Stalin» din Moscova, sub conducerea științifică a membrului corespondent al Academiei de științe a U.R.S.S., prof. dr. în științe tehnice I. M. Pavlov.

Autorul ține pe această cale să aducă încă o dată cele mai vii mulțumiri profesorului I. M. Pavlov pentru ajutorul de neprețuit acordat timp de trei ani de zile, precum și docenților I. G. Astahov, N. M. Fedosov, S. F. Burhanov și întregului colectiv al laboratorului și al catedrei de laminoare.

Tabloul nr. 1

Oţel 40
T = 1 000°.
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h-h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\%$	H_x-h_1	$\frac{H_x-h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_I
1	2,55	17,45	7,45	3,92	74,5	14,90	85,4	6,85	19°50′	28°20′	1,43
2	3,15	18	6,85	3,17	68,5	14,85	82,5	5,73	19°10′	31°10′	1,62
3	4,4	17,95	5,6	2,28	56	13,55	75,5	4,06	17°30′	28°	1,60
4	3,75	16,5	6,25	2,67	62,5	12,85	78	4,4	18°30′	26°05′	1,40
5	3,7	17,2	6,30	2,7	63	14,5	84,4	4,66	19°	28°36′	1,49
6	2,4	18,9	7,6	4,16	76	16,5	87,5	7,9	21°	31°	1,48

Tabloul nr. 2

Oţel 40
T = 500.°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h-h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\%$	H_x-h_1	$\frac{H_x-h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_I
1	5,4	18,9	4,6	1,85	46	13,5	71,5	3,5	16°	28°	1,75
2	5,6	17,6	4,4	1,79	44	12	68,3	3,14	15°30′	25°36′	1,65
3	6	18	4	1,67	40	12	66,6	3	15°	25°30′	1,60
4	5,5	19,5	4,5	1,82	45	14	71,6	3,55	15°50′	28°30′	1,80
5	4,3	19,3	5,7	2,31	57	15	77,7	4,5	18°	29°42′	1,65
6	6	19	4	1,67	40	13	68,5	3,17	15°	26°18′	1,75

Tabloul nr. 3

Oţel 40.
Laminarea la rece (după schema I)

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_{I}	α_{II}	K_1
1	4	9,65	1,00	1,25	20	5,65	58,6	2,4	7°20′	17°20′	2,37
2	4	9,40	1,00	1,25	20	5,4	57,5	2,35	7°20′	17°	2,32
3	3,8	7,45	1,20	1,32	24	5,65	75,7	1,96	7°55′	17°	2,13
4	4	9,00	1,00	1,25	20	5,00	55,5	2,25	7°20′	16°20′	2,23
5	3,7	10,25	1,30	1,35	26	6,55	63,7	2,78	8°15′	18°10′	2,20
6	3,8	9,3	1,20	1,32	24	5,5	59,4	2,45	8°	17°30′	2,19

Tabloul nr. 4

Oţel ШХ—15,
T = 1 000°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_{I}	α_{II}	K_1
1	3,5	17,6	6,5	2,85	65	14,1	80	5,04	19°	28°30′	1,50
2	4	18,3	6	2,5	60	14,8	78,1	4,56	18°30′	28°42′	1,55
3	4,4	16,4	5,6	2,27	56	12	73,2	3,73	17°30′	26°06′	1,49
4	3,36	16,46	6,64	1,8	66	13,1	79,5	2,57	18°50′	26°25′	1,40
5	4,3	18,3	5,7	2,33	57	14	76,4	4,25	17°50′	28°12′	1,58
6	3,7	17,2	6,3	2,7	63	13,5	78,6	4,65	18°40′	27°36′	1,48

Tabloul nr. 5

Oțel mX — 15,
T = 900°.
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h_1}$ 100%	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}$ 100%	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	3,4	20,4	6,6	2,94	66	17	82,5	6,01	19°10′	31°10′	1,62
2	2,3	19,8	7,7	4,35	77	17,5	88,4	8,62	21°	32°36′	1,55
3	3	22,8	7,0	3,33	70	19,8	87	7,6	20°	34°36′	1,73
4	2,3	22,3	7,70	4,35	77	20	90	7,9	21°	34°40′	1,65
5	2,35	21,35	7,65	4,26	76,5	19	89,4	9,06	20°50′	34°	1,65
6	2,5	20	7,5	4,00	75	17,5	87,6	8,00	20°30′	31°48′	1,55

Tabloul nr. 6

Oțel mX — 15,
T = 700°.
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}$ 100%	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}$ 100%	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	6,5	18,7	3,5	1,54	35	12,2	65,4	2,88	14°	25°54′	1,85
2	6,25	18,25	3,75	1,6	37,5	12	65,8	2,92	14°30′	25°25′	1,75
3	6	18,1	4	1,67	40	12,1	66,8	3,00	15°	25°30′	1,7
4	6,95	17,95	3,05	1,44	30,5	11	61,4	2,59	13°	24°42′	1,9
5	6,4	18,5	3,6	1,56	36	12,1	65,4	2,90	14°10′	25°30′	1,8
6	6,52	16,52	3,48	1,53	34,8	10	60,6	2,54	13°50′	24°12′	1,75

Tabloul nr. 7

Aluminiu
Laminarea la rece (după schema I)

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	8,56	14,5	1,54	1,17	15	6	41,4	1,71	9°	18°30′	2,06
2	8,00	17,5	2,00	1,25	20	9,5	54,3	2,19	10°	22°15′	2,22
3	7,90	17,9	2,10	1,26	21	10	55,7	2,27	10°30′	24°	2,28
4	8,00	17,0	2,00	1,25	20	9	52,8	2,12	10°	22°30′	2,25
5	8,30	15,8	1,70	1,20	17	7,5	47,5	1,9	9°30′	20°54′	2,20
6	8,50	15,5	1,50	1,18	15	7	45,1	1,82	9°	19°54′	2,21

Tabloul nr. 8

Aluminiu T = 300°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	3,50	17,50	6,50	2,86	65	14,00	80,0	5,00	19°	29°30′	1,55
2	2,50	17,50	7,50	4,00	75	15,10	86,2	7,00	20°40′	30°	1,45
3	3,00	18,00	7,00	3,33	70	15,0	83,4	6,00	20°	29°36′	1,48
4	3,30	18,35	6,70	3,03	67	15,05	82,0	5,55	18°50′	28°50′	1,53
5	3,00	18,50	7,00	3,33	70	16,50	89,4	6,16	20°	31°	1,55
6	3,75	18,25	6,25	2,66	62,5	14,50	78,1	4,86	18°40′	29°12′	1,55

Tabloul nr. 9

Aluminiu T = 400°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	1,8	17,3	8,2	7,24	82	15,5	89,6	9,6	20°50′	28°50′	1,38
2	1,3	13,6	8,7	7,7	87	12,3	90,5	10,5	21°30′	25°50′	1,22
3	1,3	14	8,7	7,7	87	12,7	90,6	10,8	21°30′	26°	1,21
4	3	15,7	7	3,34	70	12,7	81	5,24	19°10′	26°	1,35
5	3,3	14,3	6,7	3,03	67	11	77	4,34	18°50′	24°10′	1,28
6	3	16	7	3,34	70	13	81,25	5,34	19°10′	26°24′	1,37

Tabloul nr. 10

Cupru roșu
Laminarea la rece (după schema I)

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x - h_1}{Hx}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_1
1	8,75	14,16	1,25	1,14	12,5	5,41	38,2	1,62	8°	17°12′	2,15
2	8,65	13,65	1,35	1,15	13,5	5,00	36,6	1,58	8°10′	16°20′	2,00
3	8,88	14,23	1,12	1,13	11,2	5,35	37,6	1,61	7°40′	17°15′	2,25
4	8,63	14,74	1,37	1,16	13,7	6,11	41,5	1,71	8°20′	18°20′	2,20
5	8,50	14,70	1,50	1,17	15	6,20	42,2	1,73	8°50′	18°30′	2,10
6	8.75	14,35	1 25	1,14	12,5	5,60	39	1,64	8°	17°36′	2.20

Tabloul nr. 11

Cupru roşu T = 300°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x-h_1}{H_x}100\ \%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K
1	5	20	5	2	50	15	75	4	15°50′	28°20′	1,79
2	5,5	22	4,50	1,82	45	16,5	75	4	15°10′	30°	1,98
3	5,64	20,86	4,36	1,77	43,6	16,50	79	3,72	15°	30°	2,00
4	5,64	20,94	4,36	1,77	43,6	15,3	73,2	3,51	15°	28°30′	1,90
5	5,64	21,14	4,36	1,77	43,6	15,5	72,5	3,80	15°	28°50′	1,92
6	5,50	21	4,50	1,82	45	15,5	73,4	3,82	15°10′	28°50′	1,9

Tabloul nr. 12

Cupru roşu T = 700°
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\ \%$	$H_x - h_1$	$\frac{H_x-h_1}{H_x}100\ \%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_I
1	9	23	6	1,67	40	14	61	2,56	18°20′	27°10′	1,48
2	7,36	23,86	7,64	2,04	50,7	16,5	69,4	3,25	20°	30°	1,50
3	8,80	21,55	6,20	1,71	41,2	12,75	59,4	2,44	18°30′	26°	1,40
4	7,5	22,6	7,5	2,00	50	15,1	67	3,02	20°40′	30°	1,45
5	8,2	22,5	6,8	1,82	45,4	14	80	2,65	19°	29°30′	1,55
6	8,36	21,46	6,64	1,8	44,1	13,1	61	2,57	18°50′	26°25′	1,4

Tabloul nr. 13

Plumb
Laminarea după schema I

Nr.	h_1	H_x	$h - h_1$	$\frac{h}{h_1}$	$\frac{h-h_1}{h}100\%$	H_x-h_1	$\frac{H_x-h_1}{H_x}100\%$	$\frac{H_x}{h_1}$	α_I	α_{II}	K_I
1	6,4	15	3,6	1,56	36	8,6	57,4	2,34	14°	22°	1,57
2	8	12	2	1,25	20	4	33,4	1,5	10°15′	13°15′	1,4
3	8	13,7	2	1,25	20	5,7	41,5	1,72	10°15′	17°30′	1,75
4	7,25	14,5	2,75	1,72	27,5	6,25	43,7	2,00	12°	18°30′	1,55
5	7	13,4	3	1,43	30	6,4	47,7	1,92	13°	18°50′	1,45
6	6,5	14,1	3,5	1,54	35	7,6	54	2,18	14°	21°	1,5

Tabloul nr. 14

Oţel 40
Laminarea la rece (după schema a II-a)

Nr.	d_1	D_x	$d - d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\ \%$	$\frac{D_x}{d_1}$	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	D_x-d_1	$\alpha_{I\,M}$	$\alpha_{II\,M}$	K_{II}
1	7,88	20,38	2,12	1,27	21,2	2,59	61,4	12,5	10°20′	25°50′	2,50
2	8,5	20,1	1,5	1,18	15	2,37	55	11,6	9°	25°	2,78
3	8,12	19,72	1,88	1,23	18,8	2,43	59	11,6	10°	25°	2,50
4	7,25	20,35	2,75	1,38	27,5	2,80	64,5	13,1	11°50′	26°20′	2,30
5	8,12	19,02	1,88	1,23	18,8	2,36	56,6	10,9	10°	24°	2,40
6	7,68	19,28	2,12	1,3	21,2	2,50	60,1	11,6	10°20′	25°	2,40

Tabloul nr. 15

Oţel 40
T = 600°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d-d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	D_x-d_1	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	5,75	19,35	4,25	1,74	42,5	3,37	70,4	13,6	15°	27°	1,8
2	6,38	21,00	3,62	1,57	36,2	3,32	69,5	14,6	14°	28°	2
3	6,00	19,6	4,00	1,67	40	3,26	69,4	13,6	14°30′	27°	1,85
4	5,86	19,11	4,14	1,71	41,4	3,26	69,4	13,25	14°40′	26°30′	1,8
5	5,74	20,34	4,26	1,74	42,6	3,72	71,0	14,6	15°05′	28°	1,85

Tabloul nr. 16

Oţel 40
T = 1 000°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d-d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	D_x-d_1	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	2,5	20,2	7,5	4	75	8,06	87,5	17,7	20°	31°	1,55
2	4	22,9	6	2,5	60	4,7	82,5	18,9	18°05′	32°	1,70
3	3,25	24,15	6,75	3,08	67,5	7,45	87	20,9	19°	33°30′	1,76
4	2,5	19,2	7,5	4	75	7,67	87	16,7	20°	30°	1,5
5	2,86	19,56	7,14	3,5	71,4	6,84	85,5	16,7	19°20′	30°	1,55
6	3,25	18,45	6,75	3,08	67,5	5,66	82,5	15,2	19°	28°30′	1,5

Tabloul nr. 17

Cupru roşu
Laminarea la rece (după schema a II-a)

Nr.	d_1	D_x	$d - d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}$ 100 %	$D_x - d_1$	$\frac{D_x - d_1}{D_x}$ 100%	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	8	21	2	1,25	20	2,62	62	13,1	10°15′	26°30′	2,55
2	8,13	19,73	1,87	1,23	18,7	2,42	58,7	11,6	10°	25°	2,5
3	7,88	19,38	2,12	1,27	21,2	2,46	59,4	11,5	10°20′	24°40′	2,4
4	8,13	20,98	1,87	1,23	18,7	2,57	61	12,7	10°	26°	2,6
5	8,14	19,54	1,86	1,23	18,6	2,4	58,4	11,4	9°50′	24°30′	2,5
6	7,88	20,13	2,12	1,27	21,2	2,56	60,5	12,25	10°20′	25°30′	2,48

Tabloul nr. 18

Cupru roşu T = 700°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d - d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}$ 100 %	$D_x - d_1$	$\frac{D_x - d_1}{D_x}$ 100%	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	1,75	22,75	8,25	5,72	82,5	13	93	21	21°	33°40′	1,6
2	2,14	23,04	7,86	4,67	78,6	10,8	89,5	20,9	20°20′	33°30′	1,65
3	2,36	21,36	7,64	4,24	76,4	9,16	89,4	19	20°	32°	1,6
4	2,00	19,7	8,00	5,00	80	9,86	90	17,7	20°30′	30°50′	1,5
5	2,00	20,9	8,00	5,00	80	10,4	90,6	18,9	20°30′	31°50′	1,55
6	1,50	20,1	8,50	6,66	85	1,34	92,5	18,6	21°10′	31°40′	1,5

Tabloul nr. 19

Cupru roşu T = 300°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d-d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	D_x-d_1	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	5,50	25,7	4,50	1,81	45	4,66	78,6	20,2	15°20′	33°	2,15
2	5,38	25,0	4,62	1,86	46,2	4,65	78,4	19,6	15°30′	32°30′	2,1
3	5,62	24,12	4,38	1,78	43,8	4,30	76,6	18,5	15°	31°30′	2,1
4	5,25	23,45	4,75	1,91	47,5	4,50	77,5	18,2	15°40′	31°20′	2
5	5,12	22,52	4,88	1,96	48,8	4,40	77,4	17,4	16°	30°30′	1,9
6	5,50	25,1	4,50	1,82	45	4,56	78,2	19,6	15°20′	32°30′	2,13

Tabloul nr. 20

Oţel mX — 15,
T = 700°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d-d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	D_x-d_1	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	5,62	22,52	4,38	1,78	43,8	4,00	84,0	18,9	15°10′	31°50′	2,1
2	5,36	23,11	4,64	1,86	46,4	4,31	77,0	17,75	15°30′	31°	2
3	5,50	25,7	4,50	1,82	45,0	4,67	78,9	20,2	15°20′	33°	2,15
4	5,63	24,13	4,37	1,75	43,7	4,31	77,0	18,50	15°	31°30′	2,1
5	5,63	22,73	4,37	1,75	43,7	4,04	75,5	17,10	15°10′	30°20′	2
6	6,00	25,00	4,00	1,66	40,0	4,16	76,0	19,00	14°30′	32°	2,2

Tabloul nr. 21

Oţel шX — 15,
T = 1 000°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d - d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\ \%$	$D_x - d_1$	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	2,4	21,4	7,60	4,16	76	8,90	89	19	20°	32°	1,60
2	2,75	19,75	7,25	3,64	72,5	7,16	86,4	17	19°30′	30°10′	1,55
3	2,50	22,4	7,50	4,00	75	8,99	89	19,9	19°50′	32°40′	1,65
4	2,14	19,54	7,86	4,67	78,6	9,14	89	17,4	20°20′	30°30′	1,50
5	1,64	20,14	8,36	6,1	83,6	12,3	91	18,5	21°	31°30′	1,5
6	2,14	21,74	7,86	4,66	78,6	10,1	90,4	19,6	20°20′	32°30′	1,60

Tabloul nr. 22

Aluminiu
Laminarea la rece (după schema a II-a)

Nr.	d_1	D_x	$d - d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	$D_x - d_1$	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	$\frac{D_x}{d_1}$	α_{I_M}	α_{II_M}	K_{II}
1	7,37	27,02	2,63	1,35	26,3	19,65	72,6	3,68	11°30′	32°30′	2,75
2	7,35	24,05	2,65	1,36	26,5	16,70	69,5	3,28	12°	30°	2,5
3	7,50	21,2	2,5	1,33	25	13,70	64,6	2,82	11°20′	27°10′	2,4
4	7,37	22,87	2,63	1,35	26,3	15,50	67,6	3,13	11°30′	28°50′	2,5
5	7,35	23,55	2,65	1,36	26,5	16,20	69	3,20	12°	29°30′	2,45
6	7,5	22,7	2,5	1,33	25	15,20	67	3,03	11°20′	28°30′	2,5

Tabloul nr. 23

Aluminiu T = 400°
Laminarea după schema a II-a

Nr.	d_1	D_x	$d-d_1$	$\frac{d}{d_1}$	$\frac{d-d_1}{d}100\%$	D_x-d_1	$\frac{D_x-d_1}{D_x}100\%$	$\frac{D_x}{d}$	α_{IM}	α_{IIM}	K_{II}
1	2,36	25	7,64	4,16	76,4	22,6	90,5	10,40	20°	35°	1,75
2	2,74	23,14	7,26	3,65	72,6	20,4	88,5	10,60	19°30′	33°10′	1,7
3	2,86	21,76	7,14	3,50	71,4	18,9	87	7,60	19°20′	31°50′	1,65
4	2,50	21,30	7,50	4,00	75	18,8	88,5	8,54	19°50′	31°40′	1,6
5	2,25	22,65	7,75	4,45	77,5	20,4	90	10,05	20°10′	33°10′	1,65
6	2,1	21,8	7,9	4,76	79	19,7	90,5	10,4	20°20′	32°30	1,6

Tabloul nr. 24

Variația raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$

Metal	Variația raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi}$ în cazul laminării la rece	Valoarea raportului $\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I}$ în cazul laminării la cald
Oțel 40	0,95...0,98	0,70...0,90 (de la T=1 100°C pînă la T=250°C)
Oțel mX−15	0,95...0,98	0,70...0,90 (de la T = 110° pînă la T = 600°)
Aluminiu	0,95...0,97	0,70...0,85 (de la T = 450° pînă la T = 100°)
Cupru roșu	0,95...0,97	0,60...0,75 (de la T = 700°C pînă la T = 150°C)
Plumb	0,85...0,96	—

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЗАХВАТА ПРИ ПРОКАТКЕ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая работа представляет собой, в сокращенном виде, диссертацию, защищенную автором в московском Институте стали имени И. В. Сталина (под научным руководством члена-корреспондента Академии Наук СССР проф. д-ра И. М. Павлова).

На основании методики, разработанной в лаборатории прокатки названного института (прокатывание клиновидных образцов с прямым начальным участком), пытались дать количественную и качественную оценку остаточным силам трения, действующим при переходе от момента захвата к установившемуся процессу, исходя из отношения $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ как основного показателя, где α_I является углом захвата, а α_{II} — углом касания в установившейся стадии прокатки.

Этот коэффициент был подвергнут изучению в зависимости от следующих факторов: температуры прокатки, природы и состава прокатываемого металла, сложности схемы прокатки, условий трения на поверхности соприкосновения между деформируемым металлом и валками.

Коэффициент K уменьшается с возрастанием температуры прокатки, согласно почти прямолинейной зависимости.

Природа металла не оказывает (или почти не оказывает) влияния на значение коэффициента K (если, разумеется, не учитывается явления наклепа, как например, у свинца).

Переход от простой схемы прокатки к сложной вызывает резкое увеличение коэффициента K.

Рассмотрение условий трения между прокатываемым металлом и валками указывает на заметное снижение величины угла трения φ_{II} по сравнению с величиной угла трения φ_I при горячей прокатке; при холодной же прокатке величина φ_{II} значительно приближается к величине φ_I.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — *a* — силы, действующие на полосу в момент захвата; *b* — схема действия сил во время установившегося процесса.

Рис. 2. — Методика проведения опытов.

Рис. 3. Зависимость углов захвата от температуры (по схеме 1). *a* — сталь 40; *b* — сталь из х - 15; *c* — свинец и алюминий; *d* — красная медь.

Рис. 4. — *a* — Зависимость обжатий от температуры (по схеме 1); *a* — сталь 40; *b* — сталь из х - 15; *c* — свинец и алюминий; *d* — красная медь.

Рис. 5. — Зависимость коэффициента K от температуры. *a* — сталь 40; *b* — сталь из х - 15; *c* — свинец и алюминий; *d* — красная медь.

Рис. 6. — Зависимость углов захвата от температуры (по схеме II). *a* — сталь 40; *b* — сталь из х - 15; *c* — свинец и алюминий; *d* — красная медь.

Рис. 7. — Зависимость обжатий от температуры (по схеме II). *a* — алюминий; *b* — красная медь.

RECHERCHES SUR LES CONDITIONS D'ACCROCHAGE (DE CONTACT) AU LAMINAGE

(RÉSUMÉ)

L'auteur présente, dans cet article, un abrégé de la dissertation qu'il a soutenue à l'Institut de l'Acier « I. V. Staline » de Moscou, sous la direction scientifique du membre correspondant de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., le professeur dr. I. M. Pavlov.

En vertu d'une méthode élaborée au laboratoire de laminage de l'Institut (laminage d'éprouvettes en forme de coin à portion initiale droite), on a cherché à donner une appréciation quantitative et qualitative des réserves de forces de frottement qui existent pendant la transition du moment intial de contact au processus stabilisé, en prenant pour indice de base le rapport $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ (α_I étant l'angle de contact initial et α_{II} l'angle de contact à la phase stabilisée du processus de laminage).

Ce coefficient est fonction des facteurs suivants: *a*) température de laminage; *b*) nature et composition du métal laminé; *c*) complexité du schéma de laminage; *d*) conditions de l'état de frottement sur la surface de contact entre le métal déformé et les cylindres.

Le coefficient K décroît en même temps que la température de laminage, croît suivant une relation à peu près linéaire.

La nature du métal n'influence pas (ou presque pas) les valeurs du coefficient K (si, bien entendu, on ne tient pas compte de l'écrouissage, comme, par exemple, pour le plomb).

La transition d'un schéma simple de laminage à un schéma complexe provoque une élévation brusque du coefficient K.

L'examen des conditions de l'état de frottement entre le métal laminé et les cylindres indique un décroissement accentué de l'angle de frottement φ_{II}, en comparaison avec φ_I, dans le cas du laminage à chaud; pour le laminage à froid, la valeur de φ_{II} est sensiblement plus proche de celle de φ_I.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *a)* — Forces qui agissent sur la barre au moment du contact initial.
b) — Schéma de l'action des forces au cours du processus stabilisé.

Fig. 2. — Méthode de déroulement des expériences.

Fig. 3. — Dépendance des angles de contact de la température (suivant le schéma I). *a)* acier 40; *b)* acier ШН-15; *c)* plomb et aluminium; *d)* cuivre rouge.

Fig. 4. — Dépendance des réductions de hauteur de la température (suivant le schéma I). *a)* acier 40; *b)* acier ШН-15; *c)* plomb et aluminium; *d)* cuivre rouge.

Fig. 5. — Dépendance du rapport K de la température. *a)* acier 40; *b)* acier ШН-15; *c)* plomb et aluminium; *d)* cuivre rouge.

Fig. 6. — Dépendance des angles de contact de la température (suivant le schéma II). *a)* acier 40; *b)* acier ШН-15; *c)* plomb et aluminium; *d)* cuivre rouge.

Fig. 7. — Dépendance des réductions de hauteur de la température (suivant le schéma II). *a)* aluminium; *b)* cuivre rouge.

BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Pavlov, *Teoria prokatki i osnovî plasticeskoi deformații metallov*. GONTI, Moscova, 1938.
2. — *Sostoianie i perspektivî teorii prokatki*. Stali, 1949, nr. 3, p. 323.
3. — *Teoria prokatki*. Metallurghizdat, Moscova, 1950.
4. W. Underwood, *The Rolling of Metals*. Londra, 1950.
5. A. A. Presniakov, *O nekotorîh voprosah sovremennoi teorii prokatki*. Stali, 1953, nr. 2.
6. I. L. Perlin, *Grafo-analiticeskoe issledovanie haraktera raspredeleniia davleniia pa duge zahvata pri prokatke v gladkih valkah*, în *Obrabotka metallov davleniem*. Metallurghizdat, Moscova, 1954, partea a III-a, p. 48.
7. S. I. Gubkin, *Obrabotka Metallov davleniem*. Metallurghizdat, Moscova, 1947.
8. W. Trinks, *Roll Pass Design*. New York, 1934, vol. I.
9. A. I. Telikov, *Prokatniie stani*. Metallurghizdat, Moscova, 1946.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

VARIAŢIA INDICILOR TEHNOLOGICI AI FLOTAŢIEI ÎN FUNCŢIE DE DURATA PROCESULUI ÎN CAZUL PRODUCERII UNUI SINGUR CONCENTRAT

DE

I. HUBER PANU şi BUJOR GEORGESCU

I. CONSIDERAŢII TEORETICE

Cunoaşterea variaţiei indicilor tehnologici ai flotaţiei în funcţie de timp are o netăgăduită importanţă atît teoretică cît şi practică. Din punct de vedere teoretic, cunoaşterea acestei variaţii poate contribui la lămurirea influenţei pe care o au numeroşi factori asupra desfăşurării procesului de flotaţie punînd în evidenţă şi importanţa pe care o are fiecare din ei asupra rezultatelor flotaţiei. Din punct de vedere practic, cunoaşterea variaţiei indicilor tehnologici în timp, este importantă pentru determinarea circuitelor de flotaţie ce urmează a se folosi la flotarea unui anumit minereu, precum şi pentru reglajul funcţionării unei instalaţiii de flotaţie.

Din literatura de specialitate [1] şi [2], se cunoaşte o formulă stabilită pe cale teoretică, pentru variaţia extracţiei de substanţa utilă în funcţie de timp, adică variaţia unuia din cei mai importanţi indici tehnologici ai flotaţiei.

Analizînd consideraţiile teoretice pe baza cărora s-a stabilit această formulă am ajuns la concluzia că ea este riguroasă numai dacă substanţa utilă din materialul tratat este complet dezasociată, dacă substanţa utilă este în totalitatea ei sub formă de particule avînd aceleaşi proprietăţi superficiale şi, în sfîrşit, dacă faza solidă din turbureala de flotaţie este monodispersă.

În realitate, în flotaţiile din practică, condiţiile menţionate mai sus nu sînt îndeplinite; faza solidă este pronunţat polidispersă substanţa utilă este incomplet dezasociată şi de obicei o parte mai mare sau mai mică din ea are proprietăţi superficiale alterate în aşa măsură încît această parte nu este flotabilă în condiţiile (regim de reactivi etc.) determinate pentru restul substanţei utile.

Bazat pe aceste observaţii, într-o lucrare anterioară [3], I. Huber Panu a stabilit, pe cale teoretică, formulele pentru variaţia extracţiei de substanţa utilă precum şi pentru viteza de flotaţie, ţinînd seamă de condiţiile reale în care se practică flotaţia, printre care şi de condiţiile menţionate mai sus (caracterul polidispers al fazei solide, substanţa utilă incomplet dezasociată sau numai parţial flotabilă).

În lucrarea mai sus menţionată s-au stabilit formulele care exprimă variaţia extracţiei de substanţa utilă m şi variaţia vitezei de flotaţie w atît pentru întregul material tratat, cît şi pentru fiecare clasă de dimensiuni din acest material.

În cele ce urmează vom expune încercările experimentale făcute pentru a verifica formulele stabilite teoretic pentru variaţia indicilor tehnologici m şi w, precum şi consideraţiile care ne-au condus la determinarea formulelor pentru variaţia celorlalţi indici tehnologici principali ai flotaţiei.

Întrucît consideraţiile teoretice pe baza cărora s-au stabilit formulele lui m şi w se găsesc în lucrarea mai sus menţionată, vom reda aici, pe scurt, dintre formulele stabilite numai pe acelea pe care le vom folosi în prezenta lucrare, precum şi consideraţiile teoretice privitoare la stabilirea formulelor pentru ceilalţi indici tehnologici.

1. Variaţia extracţiei de substanţa utilă m şi vitezei de flotaţie w

Pentru fracţiunea din materialul tratat care constă din particule de diametru x, relaţia care exprimă variaţia, în timp, a extracţiei de substanţa utilă este

$$m_x = 100\,\psi_x\,(1 - e^{-k_x \int_0^t \varphi_x N dt}), \tag{1}$$

în care

m_x = extracţia de substanţa utilă (extracţia de metal) în %*),

ψ_x = gradul de dezasociere al substanţei utile de diametru x,

k_x = constantă a procesului, depinzînd de aparatura folosită, volumul de tulbureală, dimensiunile şi vitezele particulelor minerale şi bulelor de aer,

φ_x = o funcţie de proprietăţi superficiale ale substanţei utile determinante pentru stabilitatea adeziunei particulelor la bulele de aer,

N = numărul de bule de aer care intră în unitatea de timp, în tulbureală.

Pentru aceeaşi fracţiune de material, viteza de flotaţie este dată de

$$w_x = \frac{dm}{dt} = 100\,\psi_x k_x \varphi_x N\, e^{-k_x \int_0^t \varphi_x N dt}. \tag{2}$$

Dacă valorile φ_x şi N pot fi considerate constante în timpul flotaţiei, formulele de mai sus devin

$$m_x = 100\,\psi_x (1 - e^{-K_x t}), \tag{3}$$

$$w_x = 100\,\psi_x K_x e^{-K_x t}, \tag{4}$$

în care

$$K_x = \varphi_x N k_x.$$

Făcînd în relaţia (4), $t = 0$, se obţine viteza iniţială de flotaţie

$$w_{0_x} = 100\,\psi_x K_x. \tag{5}$$

Verificarea constanţei factorilor φ_x şi N, se poate face aşa cum arată K. F. Beloglazov, [1] cu ajutorul funcţiei

$$U_x = K_x t, \tag{6}$$

*) În lucrarea *Contribuţii la studiul cinetic al flotaţiei* m_x a fost exprimat în fracţiuni de unitate, mai uşor pentru deducerea formulelor. Pentru aplicaţiile practice este însă mai comod să se folosească relaţiile exprimate în procente.

care, în cazul unei flotații, pentru care se cunoaște variația lui m_x (relația (3)) poate fi pusă sub forma

$$U_x = K_x \cdot t = \ln \frac{100\,\psi_x}{100\,\psi_x - m_x}. \tag{7}$$

Se vede ușor că în cazul cînd K_x este constant, funcția $U = f(t)$ este o dreaptă.

Plecînd de la expresiile extracțiilor de substanță utilă și vitezelor de flotație pentru fiecare fracțiune de diametru x (x cuprins între 0 și X) s-au obținut [3] expresiile extracției de substanță utilă m și a vitezei de flotație w pentru întregul material

$$m = \frac{1}{Q}\int_{q_0}^{q_x} m_x \cdot dq_x \tag{8}$$

și

$$w = \frac{1}{Q}\int_{q_0}^{q_x} w_x \cdot dq_x, \tag{9}$$

în care

q_x = greutatea substanței utile din fracțiunea de diametru x,

Q = greutatea substanței utile din tot materialul tratat.

Aplicarea formulelor de mai sus se poate face executînd o analiză granulometrică a materialului de flotație și determinînd prin analiză chimică, conținutul de substanță utilă α_i (α_i în %) din fiecare din cele n clase granulometrice, cu diametre medii $x_1, x_2, \ldots, x_n$, în care cantitățile de substanță utilă sînt $q_1, q_2, \ldots, q_n$.

Cantitatea de substanță utilă q_1 se determină cu relația

$$q_i = \frac{p_i}{100} \cdot \frac{\alpha_i}{\alpha} Q, \tag{10}$$

în care

p_i = raportul (în %) dintre greutatea clasei granulometrice de diametru mediu x_i și greutatea întregului material tratat,

α = conținutul (în %) de substanță utilă a întregului material tratat.

În acest caz, formulele (8) și (9) devin

$$m = \frac{1}{100\,\alpha}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i\, p_i\, m_i \tag{11}$$

și

$$w = \frac{1}{100\,\alpha}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i\, p_i\, w_i, \tag{12}$$

sau ținînd seamă de expresiile extracției m_i și vitezei de flotație w_i în funcție de timp

$$m = 100\,\psi - \frac{1}{\alpha}\sum \psi_i\, \alpha_i\, p_i\, e^{-K_i t}, \tag{13}$$

$$w = \frac{1}{\alpha}\sum \psi_i\, \alpha_i\, p_i K_i\, e^{-K_i t}. \tag{14}$$

Determinarea valorilor coeficienților vitezelor de flotație, K_i, se poate face ușor, cînd $\psi_i = 1$, printr-o singură încercare de flotație colectîndu-se un timp t,

cantitatea de concentrat v corespunzătoare (v este exprimat în% faţă de materialul tratat şi reprezintă tocmai extracţia de concentrat). Analizînd concentratul colectat din punct de vedere granulometric şi pentru conţinutul în metal (substanţa utilă) se pot determina valorile extracţiilor în metal m_i, corespunzătoare timpului t, pentru fiecare fracţiune granulometrică în parte. Cunoscînd valorile extracţiilor m_i, coeficienţii K_i se calculează cu formula

$$K = \frac{\ln 100 - \ln (100 - m_i)}{t}, \tag{15}$$

care s-a obţinut de la relaţia (3), în care $\psi_i = 1$.

În cazul cînd $\psi \neq 1$, concentratul se colectează fracţionat: o fracţiune de la timpul 0 la t' şi altă fracţiune de la t' la t''.

În felul acesta se obţin două valori pentru extracţia de metal: m_i' corespunzătoare primei fracţiuni (timpul t') şi m_i'' fracţiunilor însumate (timpul t'').

Cunoscînd valorile m_i' şi m_i'', corespunzătoare timpilor t' şi t'' se poate scrie, pentru fiecare clasă granulometrică sistemul de ecuaţii

$$\begin{aligned} m_i' &= 100\,\psi_i(1 - e^{-K_i t'}), \\ m_i'' &= 100\,\psi_i(1 - e^{-K_i t''}), \end{aligned} \tag{16}$$

în care ψ_i şi K_i sînt necunoscute, care se determină rezolvînd sistemul.

2. Variaţia altor indici tehnologici

Pentru urmărirea procesului de flotaţie, în afară de extracţia de metal m, este necesară cunoaşterea variaţiei celorlalţi indici, şi anume extracţia de concentrat v, conţinutul în metal c al concentratului şi randamentului η al flotaţiei. Între extracţia de metal şi ceilalţi indici există relaţiile cunoscute

$$c = a\frac{m}{v}, \tag{17}$$

$$\eta = 100\frac{m - v}{100 - \alpha}, \tag{18}$$

sau

$$\eta = m - s, \tag{19}$$

în care

m, c, v şi η au semnificaţiile arătate mai înainte, sînt exprimate în procente şi sînt variabile cu timpul.

s = extracţia de steril în concentrat, de asemenea variabilă în timp, în procente,

a = conţinutul de metal util al materialului de alimentare, în procente,

α = conţinutul de substanţă utilă al alimentării, în procente.

Se vede că este suficient ca în afară de relaţia $m = f(t)$ să se stabilească expresia variaţiei în timp, a unuia dintre ceilalţi indici, pentru ca să se poată exprima oricare dintre ei în funcţie de timp.

Pe baza consideraţiilor teoretice pe care le arătăm mai jos, am stabilit o expresie pentru $v = f(t)$.

a. *Expresia teoretică a variației extracției de concentrat* v. Cantitatea de concentrat extrasă constă evident din substanța utilă flotată la care se adaugă cantitățile din celelalte minerale precum și de steril care au flotat în același timp cu substanța utilă.

În consecință, putem scrie

$$v = \frac{\alpha m + \Sigma \alpha_m m_m + \alpha_s s}{100}. \tag{20}$$

în care

α_m = conținuturile de minerale din minereu, altele decît mineralul a cărui flotație se urmărește și decît sterilul, în procente,

m_m = extracțiile de minerale, altele decît mineralul a cărui flotație se urmărește, și decît sterilul, în procente,

α_s = conținutul de steril, în procente.

Evident că

$$\alpha + \Sigma \alpha_m + \alpha_s = 100.$$

În cazul cînd minereul tratat constă numai din substanța utilă și steril avem

$$v = \frac{\alpha}{100} m + \frac{100 - \alpha}{100} s. \tag{21}$$

În această relație m este dat de una din formulele arătate anterior.

Sterilul poate fi considerat că flotează după aceeași lege, ca substanța utilă, exprimată pentru o fracțiune granulometrică de diametru x prin relația

$$s_x = 100\ \psi'_x (1 - e^{-K'_x \cdot t}), \tag{22}$$

în care ψ', K' au semnificațiile cunoscute, însă se referă la substanța sterilă. Valorile coeficienților vitezei de flotație K'_x, corespunzători diverselor fracțiuni granulometrice sînt mult mai mici decît cei corespunzători substanței utile, (flotabilitatea redusă a sterilului traducîndu-se tocmai prin valorile mici ale coeficienților K'_x).

Ținînd seamă de valorile mici ale coeficienților K'_x, valoarea lui s_x, corespunzătoare unor valori nu prea mari ale lui t, poate fi aproximată de relația

$$s_x \cong 100\, \psi'_x K'_x t, \tag{23}$$

care este tocmai ecuația dreptei tangentă în origine la curba reprezentînd funcția (22).

Analog cu extracția de substanță utilă, pentru întregul material (relația 8) extracția de steril s pentru întregul material este dată de

$$s = \frac{1}{Q} \int_{q'_0}^{q'_x} s\, dq'_x, \tag{24}$$

în care

Q' = cantitatea de steril din alimentare,

q'_x = cantitatea de steril din fracțiunea granulometrică cu diametrul x.

Înlocuind în (24) pe s_x cu valoarea aproximativă (23) se capătă pentru s, în cazul unui interval de timp nu prea mare, relația aproximativă

$$s = \frac{100}{Q'} \int_{q'_0}^{q'_x} \psi'_x K'_x t\, dq'_x. \tag{25}$$

Făcînd notația

$$\Omega = \frac{100}{Q'} \int_{q_0}^{q'_x} \psi'_x K'_x\, dq'_x, \tag{26}$$

relaţia (25) devine

$$s = \Omega t \tag{27}$$

Ω este funcţie de granulometria sterilului, gradul de dezasociere şi repartiţia conţinutului de steril în clasele granulometrice, dar este o constantă în raport cu timpul pentru un material dat.

Ca şi în cazul substanţei utile, se poate considera pentru viteza de flotaţie w' a sterilului

$$w' = \frac{ds}{dt}.$$

Relaţiile care dau variaţia lui w' sînt cu totul analoge relaţiilor stabilite pentru viteza de flotaţie a substanţei utile.

În cazul cînd se consideră relaţiile aproximative (23) sau (27), vitezele de flotaţie ale sterilului, pentru o clasă granulometrică, respectiv pentru întregul material, vor fi

$$w'_i = 100\,\psi'_i K'_i\,, \tag{28}$$

$$w' = \Omega. \tag{29}$$

Pentru aplicarea practică a relaţiei (21), se pot înlocui în această relaţie valorile lui m şi s date de relaţiile (11) respectiv (27) obţinîndu-se

$$v = \frac{1}{100^2} \Sigma\, m_i\, \alpha_i\, p_i + \frac{100 - \alpha}{100}\, \Omega\, t, \tag{30}$$

în care

$$m_i = 100\,\psi_i (1 - e^{-K_i t}).$$

Determinarea constantelor ψ_i şi K_i se face aşa cum s-a arătat anterior, cu ajutorul unei încercări de flotaţie colectîndu-se unul sau două concentrate, după cum $\psi = 1$ sau $\psi \neq 1$.

Constanta Ω se poate determina pe baza aceleaşi încercări prin care se stabileşte care sînt valorile m şi v (pentru întregul material), corespunzătoare unui timp t.

Ţinînd seama de relaţiile (21) şi (27), Ω este dat de

$$\Omega = \frac{100\, v - \alpha . m}{(100 - \alpha)\, t}. \tag{31}$$

b. *Conţinutul în metal al concentratului.* Înlocuind în relaţia (17) valoarea extracţiei de concentrat v, dată de (21) se obţine

$$c = \frac{100\, a \cdot m}{\alpha m + (100 - \alpha) s}, \tag{32}$$

m şi s fiind funcţiuni de timp date de relaţiile stabilite anterior.

Prima fracţiune elementară de concentrat colectată va avea un conţinut de substanţă utilă c_0 care se obţine calculînd valoarea relaţiei (32) pentru $t = 0$, adică

$$c_0 = \frac{100\, a\, w_0}{\alpha w_0 + (100 - \alpha) w'_0} \tag{33}$$

În această expresie w_0 și w'_0 sînt vitezele inițiale de flotație ale întregului material util respectiv sterilului și se obțin făcînd în relațiile (14) respectiv (29) timpul $t = 0$ ($w_0 = \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^{n} \psi_i \alpha_i p_i K_i$ și $w'_0 = w' = \Omega$).

c. *Randamentul flotației.* Expresia variației randamentului în funcție de timp, se poate obține plecînd de la relația (19) în care se înlocuiesc m și s cu valorile determinate înainte.

În cazul aplicării practice m fiind dat de (11), iar s de (27) se obține

$$\eta = \frac{1}{100\,\alpha} \sum_{i=1}^{n} m_i \alpha_i p_i - \Omega\, t. \tag{34}$$

II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

1. Scop urmărit și aparatură

Încercările executate, au urmărit o primă verificare a formulelor stabilite, în condiții optime de lucru. De aceea, încercările au fost executate cu material complet dezasociat — galenă curată sau amestec sintetic de galenă și cuarț — căutîndu-se în primul rînd să se verifice relațiile care dau extracțiile în substanță utilă și vitezele de flotație pentru fracțiunile granulometrice de anumite dimensiuni și pentru tot materialul.

Încercările de bază pentru verificarea formulelor au fost executate în condiții optime în ceea ce privește regimul de reactivi, diluție, aerație, condiții care au fost determinate prin încercări prealabile.

Încercările pentru verificarea formulelor au constat din flotații — executate în condiții de lucru optime și cît mai constante — la care concentratele au fost colectate fracționat, pentru a face posibilă determinarea a mai multor valori experimentale a funcțiilor $m = f(t)$ și $w = f(t)$, la timpi diferiți și totodată a putea determina valori ale coeficienților K_i, care să permită trasarea unor curbe teoretice pentru m și w, calculate cu formulele stabilite.

Ca urmare, pe baza rezultatelor flotațiilor:

a) s-au determinat valorile experimentale ale extracției de substanță utilă și ale vitezelor de flotație, pentru fiecare fracțiune granulometrică în parte și pentru întregul material;

b) s-au calculat coeficienții vitezelor de flotație K_i, pentru fiecare clasă granulometrică;

c) s-au calculat și trasat pentru fiecare clasă granulometrică în parte, extracțiile de substanță utilă și vitezele de flotație, cu formulele (3) și (4) în care $\psi_i = 1$;

d) s-a calculat extracția teoretică de substanță utilă și viteza de flotație pentru întregul material, plecînd de la valorile teoretice obținute pe fiecare clasă granulometrică, cu formulele (11) și (12);

e) cu scopul verificării formulelor teoretice s-au comparat valorile obținute experimental pentru m_i și w_i, m și w (conform punctului *a)*) cu valorile calculate cu formule (conform punctelor *c)* și *d)*);

f) pentru a verifica în ce măsură condiţiile de lucru au menţinut constante valorile φ şi N din formula (1), am calculat pentru fiecare încercare valorile teoretice ale funcţiei $U_i = K_i t$ şi le-am comparat cu valorile obţinute experimental.

Încercările s-au executat într-o celulă de flotaţie de laborator, de plexiglas, cu o capacitate de circa 1 600 cm^3, prevăzută cu agitator mecanic. Aerul se introducea lateral la nivelul rotorului şi era dat de o suflantă de laborator, tip ACO. Pentru a asigura un debit constant, s-a căutat să se păstreze condiţiile de introducere ale aerului, în special presiunea, cît mai constante.

În acest scop, s-a prevăzut pe circuitul de aer un vas tampon de circa 3 000 cm^3 şi un manometru pentru controlul presiunii.

Pentru a verifica constanţa debitului, s-a folosit un micromanometru care măsura căderea de presiune la trecerea aerului printr-o diafragmă, interçalată de asemenea în circuit. S-a considerat că debitul a fost constant dacă practic, căderea de presiune a rămas tot timpul constantă.

2. Încercări cu galenă curată

a. *Condiţii de lucru.* Materialul pentru încercări a fost galenă aleasă manual, practic curată, din zăcămîntul de la Baia Sprie. Analiza chimică a arătat un conţinut în plumb de aproximativ 84,6% Pb, ceea ce corespunde unui conţinut în galenă de circa 99%.

Galena a fost sfărîmată la dimensiuni mai mici de 0,25 mm.

Analiza granulometrică a arătat următoarea repartiţie pe dimensiuni:

0,250—0,150 mm	24,4 %
0,150—0,100 mm	14,4 %
0,100—0,060 mm	20,8 %
<0,060 mm	40,4 %

Pentru o încercare s-au folosit circa 400 g material.

Consumul de reactivi, stabilit pe bază de încercări, a fost: 140 g/t flotol, 135 g/t izobutilxantat de sodiu.

Concentratul a fost colectat fracţionat, la început la intervale de timp scurte şi apoi din ce în ce mai lungi. Flotaţia a fost prelungită aproximativ 11 minute pînă cînd extracţia de concentrat (echivalentă în acest caz cu extracţia de metal) a ajuns la circa 99%, dar nu s-a luat în considerare ulterior decît timpul şi fracţiunile corespunzătoare unei extracţii de circa 90% (circa 108 secunde).

b. *Rezultatele obţinute.* Produsele colectate au fost cîntărite şi apoi au fost analizate din punctul de vedere al granulometriei. Rezultatele obţinute au stat la baza aprecierii extracţiilor de metal pentru fiecare clasă granulometrică.

În tabloul nr. 1 sînt date rezultatele uneia din încercările făcute în condiţiile de mai sus (greutatea fracţiunilor şi analizele granulometrice).

S-au executat mai multe încercări care, au dat rezultate foarte asemănătoare astfel că în cele ce urmează redăm numai rezultatele şi interpretarea uneia din încercări.

c. *Interpretarea rezultatelor pe clase granulometrice.* Pe baza rezultatelor obţinute s-au determinat valorile m_i experimentale ale extracţiilor, corespunzătoare fiecărei clase granulometrice.

Tabloul nr. 1

Încercarea nr. 1

Timp de colectare		Greutatea fracțiunii		Analiza granulometrică a fracțiunilor			
parțial Δt	cumulat t	parțial %	cumulat %	0,25—0,15 mm %	0,15- 0,10 mm %	0,18—0,06 mm %	< 0,06 mm %
8	8	14,05	14,05	33,5	19,3	24,0	23,2
10	18	14,35	28,40	28,8	16,3	24,3	30,6
10	28	13,65	42,05	26,7	16,0	23,3	34,0
10	38	9,54	51,59	23,8	15,0	22,4	38,8
20	58	16,20	67,79	22,6	13,1	21,8	42,5
20	78	10,62	78,41	20,6	13,9	19,1	46,4
30	108	10,16	88,57	18,4	11,2	17,4	53,0
70	178	6,57	95,14	13,4	8,2	13,4	65,0
480	658	4,10	99,24	9,6	4,5	7,1	78,8
Rămas în celulă..		0,76		32,9	25,0	25,0	17,1
Total		100,00		24,0	14,3	20,9	40,8

Luîndu-se extracția de substanța utilă care corespunde timpului de 38 secunde (extracția de 45—60%) s-au calculat valorile coeficientului vitezei de flotație K_i, pentru fiecare clasă de dimensiuni.

Valorile coeficienților K_i pentru fiecare clasă, determinate cu formula (15) în care am luat pentru t, timpul de 38 secunde iar pentru m_i extracția realizată în acest timp, au fost

Clasa	$10^3 K$
0,25—0,15 mm	25,1
0,15—0,10 »	24,4
0,10—0,06 »	23,1
<0,06 »	13,1

Pe baza acestor coeficienți K_i, considerați constanți în timpul flotației, s-au calculat curbele $m_i = f(t)$ cu ajutorul expresiei (3) în care $\psi_i = 1$. Rezultatele date de formulă în comparație cu rezultatele experimentale, sînt arătate în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Valorile extracțiilor de metal m rezultate din formulă și cele determinate experimental

t secunde	0,25—0,15 mm		0,15—0,10 mm		0,10—0,06 mm		<0,06	
	m exper. %	m formula %	m exper. %	m formula %	m exper. %	m formula %	m exper. %	m formula %
8	19,6	18,2	18,9	17,8	16,2	16,9	8,0	10,0
18	36,9	36,4	35,3	35,6	32,9	34,6	18,7	21,0
28	52,1	50,6	50,5	49,6	48,1	47,6	30,1	31,4
38	61,5	61,5	60,5	60,5	58,4	58,4	39,1	39,1
58	76,8	76,7	75,3	75,7	75,3	73,8	56,0	53,2
78	85,9	85,8	85,6	85,1	85,0	83,5	68,1	63,9
108	93,7	93,3	93,6	92,9	93,5	91,8	91,8	90,1

În figurile 1, 2, 3 și 4 sînt reprezentate grafic curbele extracțiilor de metal $m_i = f(t)$ calculate cu formula (3) pentru fiecare clasă granulometrică (linia plină), iar valorile obținute experimental sînt însemnate prin puncte.

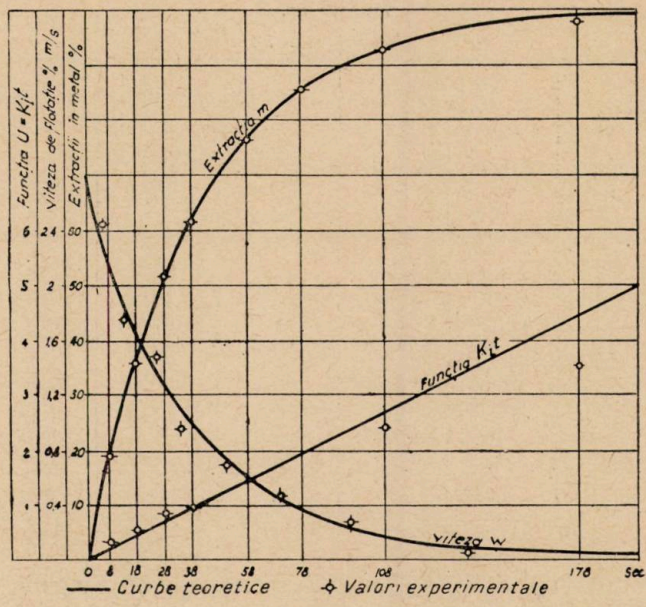


Fig. 1.— Curbele ce reprezintă extracțiile de metal *m*, vitezele de flotație *w* și funcția *U* pentru clasa 0,25—0,15 mm (galenă curată).

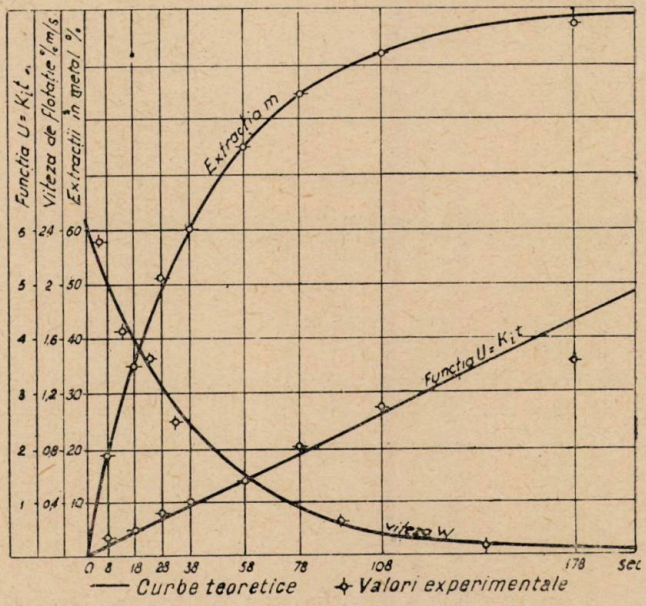


Fig. 2. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal *m* vitezele de florație *w* și funcția *U* pentru clasa 0,15—0,10 mm (galenă curată).

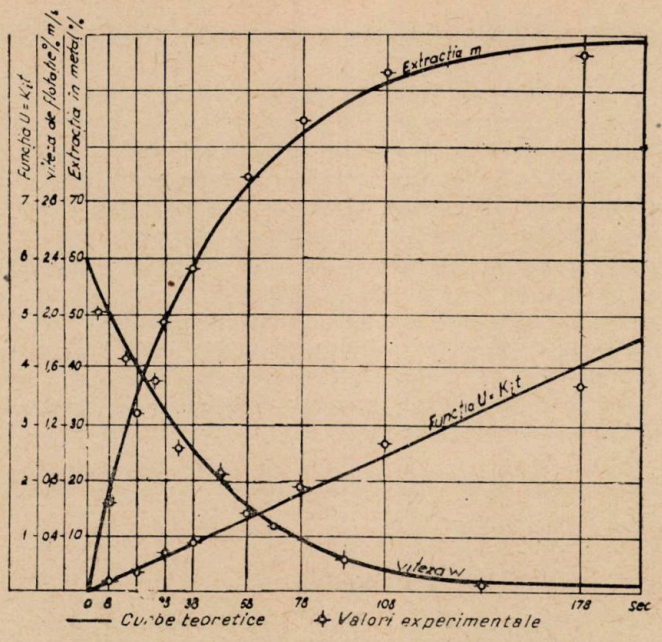


Fig. 3.—Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de floraţie w și funcţia U pentru clasa 0,10—0,06 mm (galenă curată).

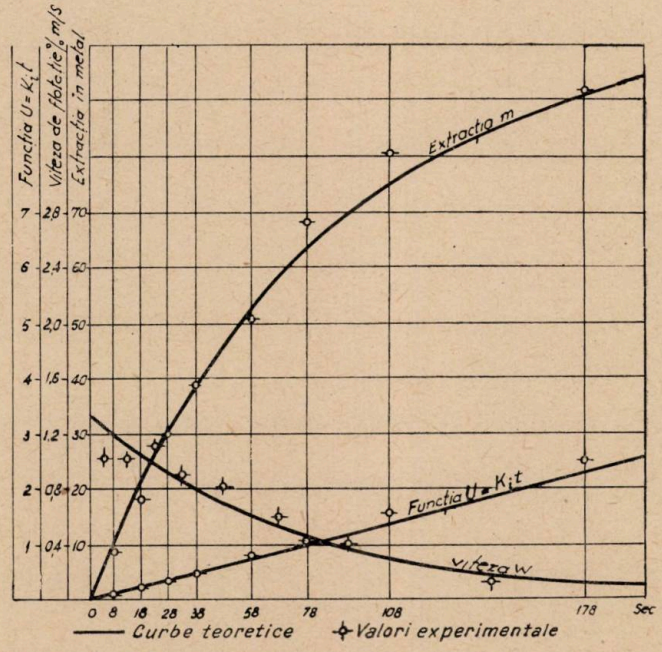


Fig. 4.—Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de flotaţie w și funcţia U pentru clasa < 0,06 mm (galenă curată).

Se poate vedea că valorile calculate se apropie destul de mult de acelea determinate experimental.

La clasele $> 0{,}06$, diferenţele între valorile calculate şi acelea experimentale, sînt în valoare absolută cuprinse între 0 şi 1,5 (extracţiile fiind exprimate în %), aproape în limitele erorilor inevitabile de experimentare.

La clasa $< 0{,}06$, diferenţele sînt mai mari fiind cuprinse între 0 şi 4,5 ceea ce era de altfel de aşteptat, dacă ţinem seamă că această clasă conţine material cu dimensiuni foarte diferite, de la cîţiva microni la 0,06 mm.

În cazul materialului cu care am lucrat (fapt verificat de altfel la toate încercările noastre), fracţiunile $> 0{,}06$ mm, flotează în condiţii destul de apropiate. Fracţiunea $< 0{,}06$ mm, are însă o viteză de flotaţie net inferioară.

Pe baza acelorași valori ale coeficienţilor de flotaţie K_i (corespunzătoare timpului de 38 secunde), s-au calculat şi vitezele de flotaţie cu formula (4).

Pentru comparaţie s-a calculat şi viteza experimentală, care a fost apreciată ca *viteză medie* în intervalul de timp corespunzător colectării unei fracţiuni de concentrat.

În tabloul nr. 3, sînt date, comparativ, vitezele de flotaţie calculate şi vitezele medii experimentale obţinute.

Tabloul nr. 3

Vitezele de flotaţie medii, experimentale şi date de formulă *) pentru fracţiunile granulometrice

Timp s		Clasa 0,25—0,15 mm		Clasa 0,15—0,10 mm		Clasa 0,10—0,06 mm		Clasa $< 0{,}06$ mm	
interval	timp t	w_1 **) exper.	w_1 ***) formula	w_2 exper.	w_2 formula	w_3 exper.	w_3 formula	w_4 exper.	w_4 formula
	0		2,51		2,44		2,31		1,31
0—8	4	2,45	2,26	2,36	2,21	2,02	2,10	1,00	1,24
	8		2,06		2,01		1,92		1,18
8—18	13	1,73	1,81	1,64	1,77	1,67	1,71	1,07	1,10
	18		1,60		1,57		1,52		1,04
18—28	23	1,52	1,40	1,52	1,39	1,52	1,36	1,14	0,97
	28		1,24		1,23		1,21		0,90
28—38	33	0,94	1,09	1,00	1,09	1,03	1,08	0,90	0,85
	38		0,96		0,96		0,96		0,80
38—58	48	0,76	0,75	0,74	0,75	0,85	0,76	0,84	0,70
	58		0,59		0,59		0,60		0,61
58—78	68	0,46	0,46	0,52	0,47	0,49	0,48	0,61	0,54
	78		0,36		0,36		0,38		0,47
78—108	93	0,26	0,24	0,26	0,25	0,28	0,27	0,44	0,39
	108		0,17		0,17		0,19		0,32
108 178	143	0,05	0,07	0,05	0,07	0,06	0,08	0,15	0,20
	178		0,03		0,03		0,04		0,13

*) Vitezele sînt exprimate în: % extracţie de substanţă utilă/secundă.
**) Viteza medie în interval.
***) Viteza la momentul t.

La timpul 0, viteza de flotaţie (viteza iniţială), este dată de relaţia (5).

Valoarea coeficientului vitezei de flotaţie K_i, se poate calcula din relaţia (15) în care m_i şi t sînt cunoscute.

Curbele $w_i = f(t)$ sînt de asemenea trasate pe diagramele din figurile 1, 2, 3 şi 4, pe care prin puncte s-au însemnat valorile vitezelor medii experimentale.

Se poate observa că vitezele calculate sînt destul de apropiate de vitezele obținute experimental.

Suprapunerea valorilor calculate teoretic peste rezultatele experimentale, arată justețea formulelor pentru m_i și w_i și totodată ne permite să tragem concluzia că în cursul flotației φ_i și N s-au păstrat constante, întrucît formulele aplicate au fost stabilite făcînd această ipoteză.

Pentru a pune mai bine în evidență măsura în care φ_i și N au rămas constante, am folosit relația (7).

În cazul extracției calculate cu formula teoretică, valorile obținute reprezintă o dreaptă. În cazul extracțiilor determinate experimental, punctele obținute sînt foarte apropiate de dreapta teoretică. În tabloul nr. 4 dăm comparativ valorile teoretice și experimentale ale relației lui Beloglazov, valori care au fost reprezentate grafic în figurile 1, 2, 3 și 4.

Măsura în care φ_i și N au fost menținute constante, se poate aprecia și pe

Tabloul nr. 4

Valorile funcției $u = K_i\ t$ (dreapta lui Beloglazov)

t	Clasa 0,25—0,15		Clasa 0,15—0,10		Clasa 0,10—0,06		Clasa < 0,06	
	U exper.	U calc.	U exper.	U calc.	U exper.	U calc.	U exper.	U calc.
8	0,218	0,201	0,210	0,196	0,177	0,185	0,084	0,105
18	0,461	0,452	0,436	0,440	0,399	0,416	0,207	0,235
28	0,736	0,703	0,703	0,648	0,656	0,646	0,358	0,376
38	0,955	0,955	0,929	0,929	0,877	0,877	0,496	0,496
58	1,466	1,455	1,399	1,415	1,399	1,338	0,821	0,758
78	1,959	1,959	1,938	1,905	1,897	1,800	1,143	1,018
108	2,765	2,710	2,749	2,640	2,734	2,490	1,677	1,410
178	3,650	4,470	3,650	4,350	3,773	4,110	2,501	2,320

baza valorilor coeficientului K, calculate plecînd de la diferite valori ale extracției m. În cazul cînd φ_i și N ar fi riguros constante și nu ar interveni și unele erori experimentale (la colectarea concentratelor, cîntărire, analize etc.), atunci valorile lui K ar fi aceleași.

Pentru coeficientul K_i din timpul flotației, se pot obține la un moment dat din datele experimentale, două valori:

— o primă valoare, luînd toată extracția de metal m_i care corespunde timpului t, presupunînd deci, că de la începutul flotației pînă în momentul t, flotația a avut loc cu coeficientul K_i ; această valoare poate fi considerată, date fiind totuși variațiile inerente experimentării, ca o valoare medie a lui K, în intervalul de timp de la 0 la t; formula de calcul este în acest caz formula (15)

$$K_i = \frac{\ln 100 - \ln (100 - m_i)}{t};$$

— o a doua valoare, considerînd numai fracțiunea de concentrat Δm realizată în timpul Δt, începînd de la un moment dat înainte (de la timpul t); în

acest caz, Δm trebuie raportat la materialul care se mai găseşte în aparat în momentul t, adică la $(100 - m)$, şi valoarea lui K este dată de

$$K_i = \frac{\ln 100 - \ln\left(100 - \frac{\Delta m}{100 - m}\right)}{\Delta t}. \qquad (35)$$

În tabloul nr. 5, sînt date valorile calculate în ambele moduri. Valorile subliniate sînt valorile care au fost luate pentru calculul teoretic al extracţiilor şi vitezelor de flotaţie. Se constată că valorile sînt destul de constante în decursul flotaţiei.

Tabloul nr. 5

Valorile coeficientului vitezei de flotaţie K

Timp, s		0,25–0,15 mm		0,15–0,10 mm		0,10–0,06 mm		< 0,06 mm	
Δt	t	10^3K de la 0 la t	10^3K în Δt	10^3K de la 0 la t	10^3K în Δt	10^3K de la 0 la t	10^3K în Δt	10^3K de la 0 la t	10^3K în Δt
8	8	27,3	27,3	26,3	26,3	22,2	22,2	10,5	10,5
10	18	25,6	24,2	24,2	22,6	22,2	22,2	11,5	12,4
10	28	26,3	27,6	25,1	26,8	23,4	25,6	12,7	15,1
10	38	25,1	21,8	24,4	22,6	23,1	22,9	13,1	14,1
20	58	25,3	25,4	24,1	23,5	24,0	26,0	14,1	16,3
20	78	25,2	24,6	24,9	27,1	24,3	25,0	14,7	16,1
30	108	25,6	26,9	25,5	27,1	25,2	27,1	15,5	17,8

d. *Interpretarea rezultatelor pentru întregul material.* Plecînd de la valorile extracţiilor de substanţă utilă m_i, determinate teoretic pentru fiecare clasă granulometrică, aşa cum am arătat mai înainte, am calculat valorile extracţiei m, corespunzătoare întregului material, folosind relaţia (11).

Tabloul nr. 6

Valorile m experimentale şi valorile date de formulă pentru materialul întreg

Timp, t s	m	
	experim. %	formula %
0	0	0
8	14,05	14,56
18	28,40	29,57
28	42,05	42,05
38	51,60	51,64
58	67,79	66,45
78	78,41	76,36
108	88,57	85,89
178	95,14	96,13

Tabloul nr. 7

Vitezele de flotaţie w experimentale şi date de formulă pentru materialul întreg

Timp, s		w%/s	
interval	timp t	w *) exper.	$w = \frac{\Sigma p_i w_i}{100}$ **)
	0		1,97
0–8	4	1,76	1,81
	8		1,70
8–18	13	1,44	1,49
	18		1,36
18–28	23	1,36	1,22
	28		1,11
28–38	33	0,95	0,99
	38		0,90
38–58	48	0,81	0,74
	58		0,60
58–78	68	0,53	0,51
	78		0,41
78–108	93	0,34	0,29
	108		0,23
108–178	143	0,09	0,13
	178		0,07

*) Viteze medii în interval.
**) Viteze la momentul t.

În cazul nostru, lucrînd cu galenă curată $\alpha_i = \alpha = 100$, iar proporțiile claselor granulometrice p_i în materialul inițial sînt:

Clasa	p_i
0,25—0,15 mm	24,4%
0,15—0,10 mm	14,4%
0,10—0,06 mm	20,8%
<0,06 mm	40,4%

Valorile extracției m, la diverse intervale de timp, astfel calculate sînt date în tabloul nr. 6, în comparație cu extracțiile obținute experimental.

Folosind relația (12) s-au calculat vitezele de flotație pentru întregul material, care sînt date în tabloul nr. 7, în comparație cu vitezele medii experimentale.

În figura 5, s-au reprezentat grafic curbele $m = f(t)$ și $w = f(t)$, stabilite cu formulele teoretice, iar valorile experimentale sînt însemnate prin puncte.

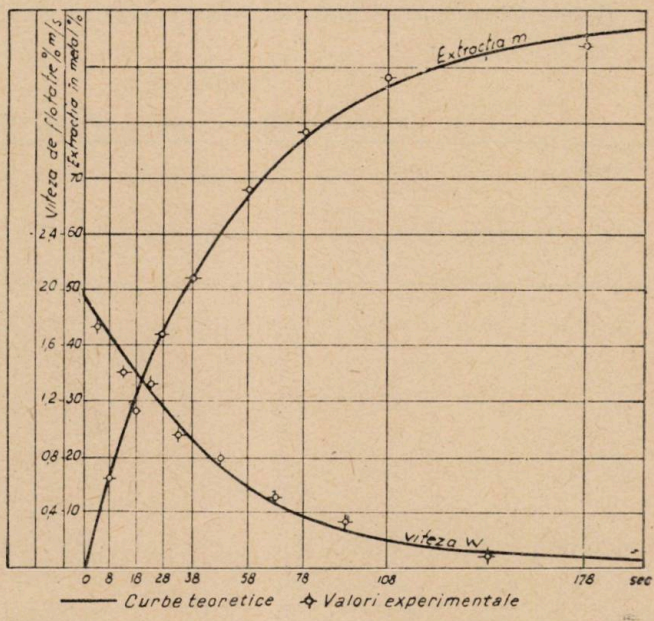


Fig. 5. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m și vitezele de flotație w pentru întregul material (galenă curată).

Se poate vedea, din tablourile nr. 6 și 7 și figura 5, că datele experimentale se apropie foarte mult de curbele determinate cu formule, ceea ce duce la concluzia că ipotezele făcute la stabilirea formulelor teoretice sînt juste, iar folosirea formulelor dă rezultate apropiate de rezultatele experimentale.

3. Încercări cu amestec de galenă curată și cuarț

a. *Condiții de lucru.* Materialul pentru încercări a fost un amestec de galenă curată și cuarț, în proporțiile: 40% galenă, 60% cuarț.

Amestecul s-a făcut după sfărîmarea fiecărui mineral în parte, pînă la dimensiuni sub 0,25 mm.

Analiza granulometrică a amestecului a dat următoarele rezultate:

0,25—0,15 mm	20,6 %
0,15—0,10 mm	14,5 %
0,10—0,06 mm	23,4 %
<0,06 mm	41,5 %

Pentru o încercare s-a folosit o cantitate de 500 g material.

Consumul de reactivi, stabilit pe bază de încercări preliminare a fost: 81 g/t flotol, 78,4 g/t izobutilxantat de sodiu.

Ca şi în cazul celorlalte încercări, concentratul a fost colectat fracţionat, fără întreruperea flotaţiei, un timp corespunzător unei extracţii de peste 90 %.

Pentru a evita executarea unui număr mare de analize chimice am limitat numărul de fracţiuni la 4.

b. *Rezultatele obţinute şi interpretarea lor.* În tabloul nr. 8 sînt date rezultatele unei încercări executate în condiţiile de mai sus.

Fracţiunile obţinute au fost analizate granulometric şi fiecare clasă granulometrică, din fiecare fracţiune de concentrat, a fost apoi analizată pentru conţinutul în Pb pentru a face posibilă calcularea extracţiei în metal.

Rezultatele analizelor granulometrice şi chimice sînt date tot în tabloul nr. 8.

Tabloul nr. 8

Rezultatele analizelor granulometrice şi chimice

Timp s		Greutatea fracţiunii		Analiza granulometrică şi chimică a fracţiunilor					
Δt	t	parţial %	cumulat %		0,25–0,15 mm	0,15–0,10 mm	0,10–0,06 mm	< 0,06 mm	Toată fracţiunea
18	18	10,6	10,6	%	28,8	16,9	25,1	29,2	100
				% Pb	85,4	82,8	81,0	79,8	82,2
20	38	9,8	20,4	%	24,7	14,8	22,7	37,8	100,0
				% Pb	85,8	85,5	83,9	78,6	82,5
45	83	10,9	31,3	%	21,9	13,3	21,7	43,1	100,0
				% Pb	84,9	85,0	84,5	81,4	83,3
195	278	9,1	40,4	%	15,4	9,5	16,0	59,1	100,0
				% Pb	84,7	84,2	81,7	76,2	79,2
Steril		59,6		%	19,0	14,9	24,7	41,4	100,0
				% Pb	0,4	0,4	0,3	3,4	1,6
Total		100		%	20,6	14,5	23,4	41,5	100,0
				% Pb	38,6	32,7	31,1	34,0	34,1

Prima constatare care se face este aceea că, în timp, conţinuturile în metal ale fracţiunilor nu variază sensibil.

În cazul flotaţiilor obişnuite, pe măsură ce se măreşte extracţia de concentrat (deci pe măsură ce decurge flotaţia) produsele colectate sînt mai impure. În cazul nostru, datorită faptului că am folosit un amestec sintetic de două minerale — galenă şi cuarţ — cu flotabilităţi net diferite, şi în plus, am executat încercările în condiţii optime privind regimul de reactivi, diluaţia etc., flotabilitatea mineralului de gangă s-a menţinut permanent foarte scăzută în raport cu a galenei. Ca urmare, chiar în fracţiunea ultimă colectată, conţinutul în metal nu scade mult.

Acest lucru nu ne-a permis să putem verifica efectiv relaţia (32) pe care am stabilit-o pentru variaţia extracţiei de concentrat v, în funcţie de timp.

Pe baza rezultatelor, ca și în cazul încercărilor cu galenă curată, s-au determinat valorile experimentale ale extracțiilor m_i pentru fiecare clasă granulometrică, precum și curbele teoretice, reprezentate de relația (3).

Valorile coeficientului K_i au fost stabilite pe baza extracțiilor în metal, realizate în timp de 38 secunde (timp care în cazul încercărilor noastre corespunde unei extracții de circa 50—60%), folosind relația (15) în care $t = 38$ secunde iar m extracțiile corespunzătoare pentru fiecare clasă granulometrică. Valorile găsite pentru K_i sînt:

Clasa	$10^3 K_i$
0,25—0,15 mm	23,3
0,15—0,10 mm	22,7
0,10—0,06 mm	21,3
<0,06 mm	12,6

De asemenea, s-au determinat vitezele medii de flotație pe baza datelor experimentale și s-au calculat vitezele cu formula teoretică (4).

În tablourile nr. 9 și 10 sînt date comparativ, valorile m_i și w_i experimentale și aceleași valori obținute cu ajutorul formulelor teoretice.

Tabloul nr. 9

Valorile extracțiilor în metal m, experimentale și date de formulă pentru fracțiunile granulometrice

Timp t s	Clasa 0,25—0,15 mm		Clasa 0,15—0,10 mm		Clasa 0,10—0,06 mm		Clasa < 0,06 mm	
	m_1 exper.	m_1 formula	m_2 exper.	m_2 formula	m_3 exper.	m_3 formula	m_4 exper.	m_4 form.
18	32,9	34,3	31,4	33,6	29,6	31,9	17,5	20,3
38	58,8	58,9	57,7	57,7	55,5	55,5	38,1	38,1
83	84,5	85,6	83,9	84,8	83,0	83,1	65,1	64,9
278	99,4	99,9	99,3	99,8	99,4	99,7	94,1	97,0

Tabloul nr. 10

Vitezele de flotație *) medii experimentale și vitezele date de formulă pentru fracțiunile granulometrice

Timp s		Clasa 0,25—0,15 mm		Clasa 0,15—0,10 mm		Clasa 0,10—0,06 mm		Clasa 0,15—0,10 mm	
Interval	t	w_1**) exper.	w_1***) formula	w_2 exper.	w_2 formula	w_3 exper.	w_3 formula	w_4 exper.	w_4 formula
	0		2,33		2,27		2,13		1,26
0—18	9	1,83	1,89	1,75	1,85	1,65	1,76	0,97	1,11
	18		1,53		1,51		1,45		1,01
18—38	28	1,29	1,23	1,31	1,22	1,29	1,18	1,03	0,88
	38		0,96		0,96		0,95		0,78
38—83	60,5	0,57	0,57	0,58	0,57	0,61	0,58	0,60	0,59
	83		0,34		0,35		0,36		0,44
83—278	180,5	0,07	0,04	0,08	0,04	0,08	0,05	0,16	0,13
	278		0,002		0,004		0,006		0,04

*) Vitezele exprimate în: % extracție de substanță utilă secundă.
**) Viteză medie în interval.
***) Viteză la momentul t.

În figurile 6, 7, 8 și 9, am reprezentat grafic curbele $m_i = f(t)$ și $w_i = f(t)$ teoretice și am însemnat prin puncte valorile experimentale.

Din tablourile și graficele prezentate se poate vedea că diferențele între valorile experimentale și acelea date de formule sînt mici. Diferențele sînt ceva mai mari la clasa granulometrică <0,06, ca și în cazul încercărilor cu galenă curată.

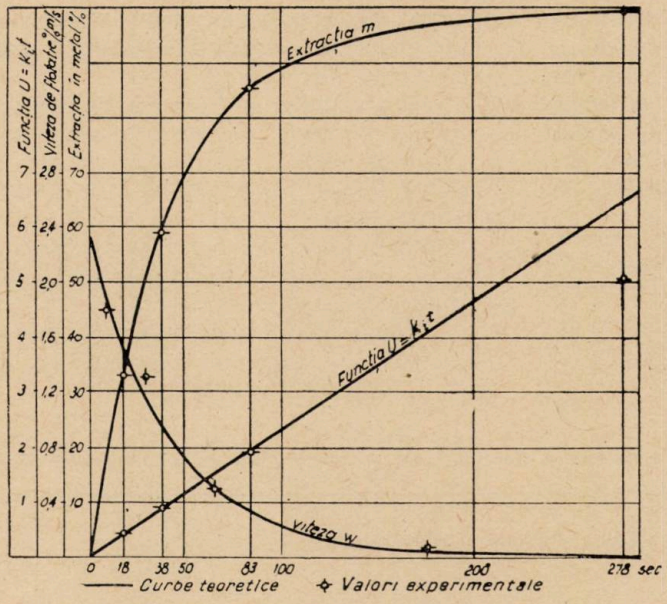


Fig. 6. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de flotație w și funcția U, pentru clasa 0,25—0,15 mm (amestec de galenă cu cuarț).

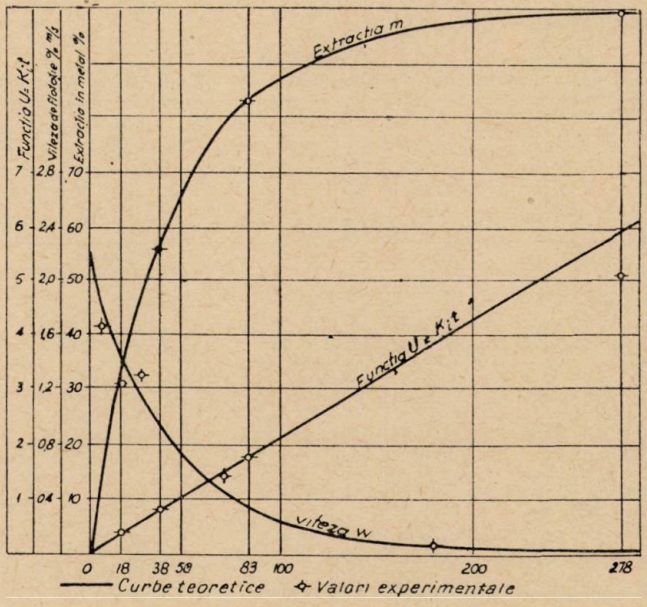


Fig. 7. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de flotație w și funcția U, pentru clasa 0,15—0,10 mm (amestec de galenă cu cuarț).

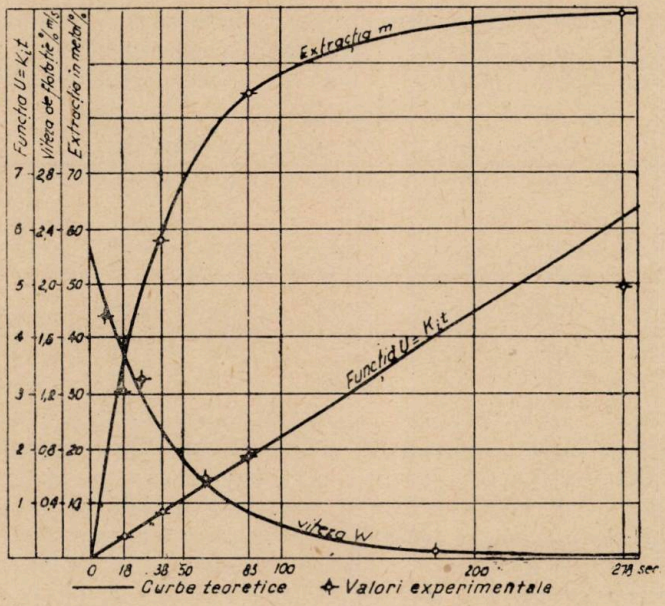


Fig. 8. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de flotație w și funcția U, pentru clasa 0,10—0,06 mm (amestec de galenă cu cuarț).

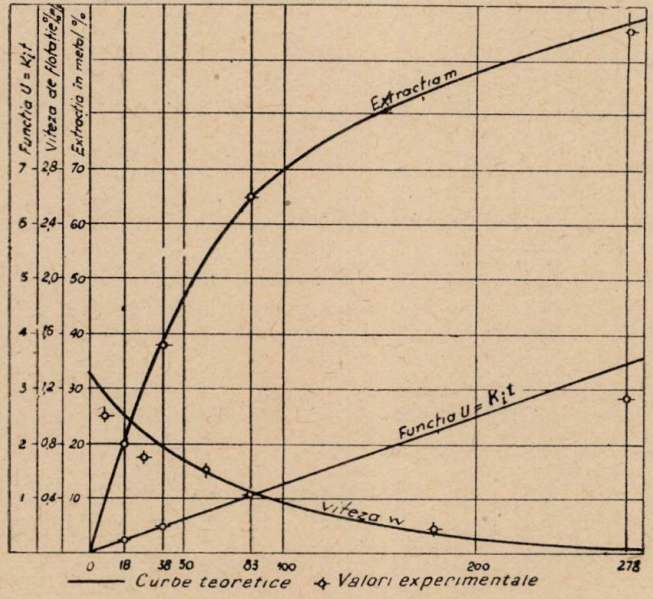


Fig. 9. — Curbele ce reprezintă extracțiile de metal m, vitezele de flotație w și funcția U, pentru clasa $< 0{,}06$ mm (amestec de galenă cu cuarț).

Pentru a pune în evidenţă măsura în care valorile φ_i şi N au rămas constante în timpul flotaţiei, am determinat şi aici valorile experimentale şi teoretice ale funcţiei $U = K_i t$. Aceste rezultate sînt date comparativ în tabloul nr. 11.

Tabloul nr. 11

Valorile funcţiei $U = K_i t$, experimentale şi teoretice

t	0,25—0,15 mm		0,15—0,10 mm		0,10—0,06 mm		< 0,06 mm	
	U exper.	U teoretic	U exper.	U teoretic	U exper.	U teoretic	U exper.	U teoretic
18	0,399	0,420	0,377	0,409	0,351	0,384	0,193	0,226
38	0,887	0,887	0,861	0,861	0,810	0,810	0,480	0,480
83	1,865	1,930	1,827	1,880	1,762	1,770	1,056	1,045
278	5,116	6,500	4,962	6,300	5,116	5,930	2,831	3,500

c. *Interpretarea rezultatelor pentru materialul întreg.* Pe baza valorilor extracţiilor de substanţă utilă determinată pentru fiecare clasă granulometrică cu formula teoretică am calculat valorile extracţiei m pentru materialul întreg, folosind relaţia (11) în care $\alpha = 39{,}21\%$, iar conţinuturile α_i şi procentele p_i pentru fiecare clasă granulometrică sînt:

Clasa mm	α_i %	p_i %
0,25—0,15	44,5	20,6
0,15—0,10	37,6	14,5
0,10—0,06	35,8	23,4
<0,06	39,2	41,5

Valorile extracţiei m, astfel calculate, sînt date în tabloul nr. 12 comparativ cu valorile obţinute experimental.

Folosind relaţia 12 în care α, α_i şi p_i au valorile arătate mai sus, iar w_i reprezintă viteza

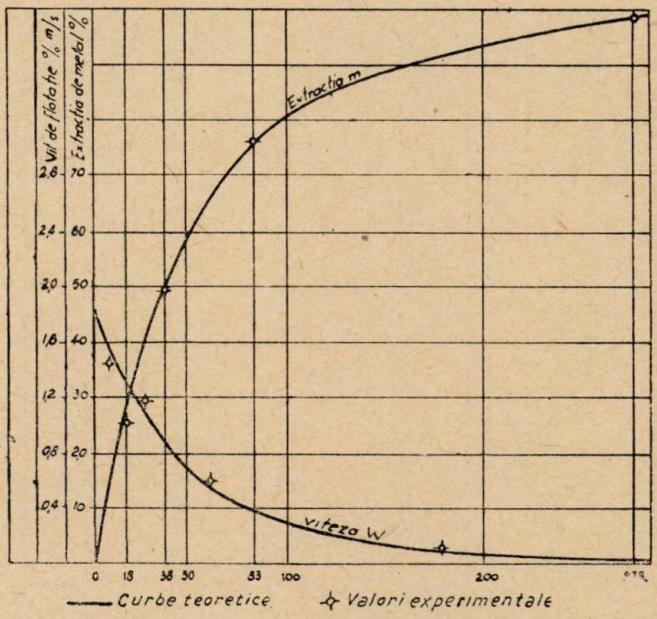


Fig. 10. — Curbele ce reprezintă extracţiile de metal m şi vitezele de flotaţie w pentru întregul material (amestec de galenă cu cuarţ).

de flotație a diferitelor fracțiuni granulometrice, s-au calculat vitezele de flotație pentru întregul material, care sînt date în tabloul nr. 12 comparativ cu valorile medii experimentale.

În figura 10 s-au reprezentat grafic curbele $m = f(t)$ și $w = f(t)$ stabilite cu formulele teoretice, iar valorile experimentale au fost însemnate prin puncte.

Rezultă din comparația numerică și grafică, că și în acest caz datele experimentale se apropie foarte mult de curbele determinate teoretic.

Tabloul nr. 12

Valorile m și w experimentale și valorile determinate cu formule pentru materialul întreg

Timp s		m %		w % / s	
interval	t	exper.	formula	$w^*)$ explr.	$w = \frac{\Sigma \alpha_i \, p_i \, w_i}{100 \, \alpha}$ **)
	0	0	0		1,84
0—18	9				1,56
	18	25,9	27,9	1,44	1,30
18—38	20				1,07
	38	49,7	49,4	1,19	0,88
38—83	60,5				0,58
	83	76,4	76,2	0,53	0,38
83—278	180,5				0,08
	278,0	95,5	98,5	0,12	0,02

*) Viteze medii în interval.
**) Viteze la momentul t.

III. CONCLUZII

Într-o lucrare anterioară [3], I. Huber Panu a stabilit, pe cale teoretică, formulele care dau variația în funcție de timp a doi indici tehnologici ai flotației și anume a extracției de substanța utilă m și a vitezei de flotație w.

În prezenta lucrare s-a stabilit, tot pe cale teoretică, formulele care dau variația în funcție de timp a celorlalți indici tehnologici ai flotației și anume: extracția de concentrat v, conținutul de substanță utilă c a concentratului și randamentul η al flotației.

Stabilirea lor s-a făcut plecînd de la formula extracției de substanță utilă m din lucrarea anterioară mai sus menționată și de la o formulă a extracției de steril, s, analogă cu formula extracției de substanță utilă, care avînd în vedere caracteristicile materiei sterile a fost pusă sub forma aproximativă

$$s = \Omega \, t,$$

în care Ω este o constantă în raport cu timpul.

Formulele care dau ceilalți indici sînt:

— extracția v de concentrat

$$v = \frac{\alpha}{100} m + \frac{100 - \alpha}{100} \Omega t$$

— conținutul în metal c al concentratului

$$c = \frac{100 \, a \cdot m}{\alpha m + (100 - \alpha) \Omega t}$$

— randamentul η al flotației

$$\eta = m - \Omega t.$$

în care m este dat de relațiile teoretice stabilite anterior.

Prin încercări experimentale s-a făcut o primă verificare a formulelor stabilite pentru extracția de substanță utilă m și viteza de flotație w.

Rezultatele obținute pe cale experimentală au fost comparate cu cele date de formulele stabilite pe cale teoretică și s-a constatat o apropiere în limita erorilor experimentale.

Numai pentru clasa cea mai fină de material ($<$ 0,06 mm) s-au constatat diferențe mai mari între valorile experimentale și cele date de formule. Aceste diferențe se explică prin aceea că formulele cu care s-au comparat rezultatele experimentale pentru această clasă presupun că particulele au aceeași dimensiune pe cînd, în realitate, la această clasă, particulele au dimensiuni mai diferite decît la oricare alta din celelalte clase studiate. Diferențele mai mari între valorile date de formule și cele experimentale, constatate la clasa $<$0,06 mm, sînt o dovadă, atît pentru influența granulometriei asupra cineticei flotației, cît și pentru gradul superior de precizie a formulelor care țin seama de compoziția granulometrică a materialului, comparativ cu formulele care presupun materialul monodispers.

Experiențele făcute au mai arătat că, în timpul flotației, atît aerația tulburelii cît și stabilitatea adeziunii particulelor minerale la bulele de aer s-au menținut constante. Experiențele executate sînt însă insuficiente pentru a generaliza această constatare, mai ales în privința ultimului factor menționat.

Folosind formulele stabilite, se poate cunoaște variația în timp a indicilor tehnologici ai flotației, dacă se determină constantele din formule printr-o încercare de flotație la care se colectează concentratul sub forma unei singure fracțiuni sau două fracțiuni, după cum minereul respectiv este dezasociat sau nu.

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЕДИНСТВЕННОГО КОНЦЕНТРАТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Знание изменения во времени технологических показателей флотации имеет особое теоретическое и практическое значение.

В одной из предшествующих работ И. Хубер Пану установил теоретическим путем формулы, выражающие изменение во времени двух технологических показателей флотации, а именно: экстракции полезного вещества m и скорости флотации w.

В настоящей работе были выведены, также теоретическим путем, формулы, дающие изменение во времени прочих технологических показателей: экстракции концентрата v, содержания полезного вещества c в концентрате и выхода флотации η.

Установление этих формул было сделано, исходя из формулы экстракции полезного вещества m и из формулы экстракции пустой породы s, аналогичной предыдущей.

Путем пробной флотации с чистым сернистым свинцом и со смесью последнего с кварцем была сделана первая проверка формул, установленных для экстракции полезного вещества m и скорости флотации w.

Результаты, полученные опытным путем, были сопоставлены с результатами, вытекающими из теоретически установленных формул: разница не выходила из пределов погрешностей опыта. Только при самой мелкой фракции материала (<0,06 мм) наблюдались более значительные разницы, объяснимые тем, что частицы этой фракции резко разнятся по размеру (от нескольких микронов до 0,06 мм), в то время как формулы предполагают, что все частицы имеют одни и те же размеры.

Пользуясь выведенными формулами, можно определить изменение во времени технологических показателей флотации, если предварительно были определены постоянные формулы путем пробной флотации, при которой концентрат собирается в виде одной фракции или двух фракций, смотря по тому, является соответствующий минерал дезассоциированным или нет.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые, изображающие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,25—0,15 мм (чистый сернистый свинец).

Рис. 2. — Кривые, представляющие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,15—0,10 мм (чистый сернистый свинец).

Рис. 3. — Кривые, выражающие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,10—0,06 мм (чистый сернистый свинец).

Рис. 4. — Кривые, представляющие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции < 0,06 мм (чистый сернистый свинец).

Рис. 5. — Кривые, выражающие собой экстракции металла m и скорости флотации w для всего материала (чистый сернистый свинец).

Рис. 6. — Кривые, изображающие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,25—0,15 мм(смесь сернистого свинца с кварцем).

Рис. 7. — Кривые, изображающие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,15—0,10 мм (смесь сернистого свинца с кварцем).

Рис. 8. — Кривые, представляющие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции 0,10—0,06 мм (смесь сернистого свинца с кварцем).

Рис. 9. — Кривые, представляющие экстракции металла m, скорости флотации w и функцию U для фракции < 0,06 мм (смесь сернистого свинца с кварцем).

Рис.10. — Кривые, представляющие экстракции металла m и скорости флотации w для всего материала (смесь сернистого свинца с кварцем).

VARIATION DES INDICES TECHNOLOGIQUES DE FLOTTATION EN FONCTION DE LA DURÉE DU PROCESSUS LORSQU'IL S'AGIT DE PRODUIRE UN SEUL CONCENTRÉ

(RÉSUMÉ)

La connaissance de la variation en fonction du temps des indices technologiques de la flottation a une importance théorique et pratique tout particulière.

Dans une étude antérieure, I. Huber Panu a établi par voie théorique les formules qui donnent la variation en fonction du temps de deux indices technologiques de la flottation, à savoir: celui de l'extraction de substance utile m et celui de la vitesse de flottation w.

Dans le présent travail on a établi, également par voie théorique, les formules qui donnent la variation, en fonction du temps, des autres indices technologiques: l'extraction de concentré v, la teneur en substance utile c du concentré et le rendement η de la flottation.

Ceux-ci ont été établis à partir de la formule de l'extraction de substance utile m et de la formule de l'extraction de stérile s, analogue à la formule d'extraction de la substance utile.

Par des essais expérimentaux de flottation avec de la galène pure et avec un mélange de galène et de quartz, on a fait une première vérification des formules établies pour l'extraction de substance utile m et pour la vitesse de flottation w.

Les résultats obtenus par voie expérimentale ont été comparés à ceux donnés par les formules établies par voie théorique et l'on a constaté un rapprochement dans les limites des erreurs expérimentales. C'est seulement pour la classe la plus fine de matériel (<0,06 mm) qu'on a constaté des différences plus grandes, explicables du fait des très fortes différences entre les dimensions des particules de cette classe (variant de quelques microns à 0,06 mm) alors que les formules supposent des particules de mêmes dimensions.

En utilisant les formules établies, on peut connaître la variation des indices technologiques de la flottation en fonction du temps, si l'on détermine les constantes des formules par un essai de flottation dont on recueille le concentré sous forme d'une ou de deux fractions, suivant que le minerai est désassocié ou non.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,25 à 0,15 mm (galène pure).

Fig. 2. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,15 à 0,10 mm (galène pure).

Fig. 3. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,10 à 0,06 mm (galène pure).

Fig. 4. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe < 0,06 mm (galène pure).

Fig. 5. — Courbes représentant les extractions de métal m, et les vitesses de flottation w pour le matériel tout entier (galène pure).

Fig. 6. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,25 à 0,15 mm (mélange de galène et de quartz).

Fig. 7. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,15 à 0,10 mm (mélange de galène et de quartz).

Fig. 8. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe 0,10 à 0,06 mm (mélange de galène et de quartz).

Fig. 9. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w et la fonction U pour la classe < 0,06 mm (mélange de galène et de quartz).

Fig. 10. — Courbes représentant les extractions de métal m, les vitesses de flottation w pour le matériel tout entier (mélange de galène et de quartz).

BIBLIOGRAFIE

1. K. F. Beloglazov, *Legile procesului de flotaţie.* Metallurghizdat, Moscova, 1947 (traducere IDT).
2. I. V. Klasen, i V. A. Mokrousov, *Vvedenie v teoriu flotaţii.* Metallurghizdat, Moscova, 1953.
3. I. Huber Panu, *Contribuţii la studiul cinetic al flotaţiei.* Comunicările Acad. R.P.R., t. VI, nr. 1, ianuarie 1956, p. 119.
4. D. S. Emilianov, *Teoria i praktika flotaţii uglia.* Ugletehizdat, Moscova-Leningrad, 1954.
5. W. Gründer u. E. Kadur, *Das Verhältnis Schaumoberfläche zum Volumen bei Flotationszellen.* Met. u. E., septembrie 1940, nr. 18, p. 367

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

CONTRIBUŢII LA PROBLEMA CIANURĂRII CONTINUE A MINEREURILOR AURIFERE

DE

R. BĂDESCU şi GH. VANCI

Industria auriferă ocupă un loc însemnat în metalurgia metalelor neferoase din R.P.R. Producţia de aur, de continuă creştere în urma dezvoltării exploatărilor mai vechi şi a deschiderii de noi zăcăminte, situează ţara noastră printre cele mai importante ţări producătoare de aur din Europa.

Din cauza varietăţii mari sub care se prezintă aurul în zăcămintele noastre, minereurile provenite din aceste zăcăminte se prelucrează prin toate metodele clasice, curent folosite şi în alte ţări, în vederea valorificării minereurilor aurifere: amalgamare, cianurare şi flotaţie. Dintre aceste procedee, cianurarea ocupă un loc însemnat, avînd perspective a fi aplicată şi la valorificarea aurului din piritele sărace, nevalorificabile pe cale pirometalurgică, şi în special a minereurilor dintr-un important zăcămînt, pus recent în exploatare.

După cum se ştie, cianurarea este un procedeu hidrometalurgic, bazat pe solubilizarea aurului în prezenţa aerului în soluţii alcaline de cianură (în special cianura de sodiu), din care se extrage prin precipitare cu aluminiu şi mai ales cu praf de zinc, conform reacţiilor

$$4\,Au + 8\,NaCN + O_2 + 2\,H_2O = 4\,NaAu(CN)_2 + 4\,NaOH$$

$$2\,NaAu(CN)_2 + 4\,NaCN + 2\,Zn + 2H_2O = 2\,Au + 2\,Na_2Zn(CN)_4 + 2\,NaOH + H_2.$$

Procesul tehnologic al cianurării, care prezintă o mare analogie cu metodele hidrometalurgice aplicate în special minereurilor de metale rare (U, Th, Be etc.) se desfăşoară în următoarele faze:

— sfărîmarea şi măcinarea minereului pentru punerea în libertate a aurului din gangă sau din sulfurile cu care este concrescut;

— cianurarea propriu-zisă, prin care se urmăreşte trecerea în soluţie a aurului;

— separarea leşiilor bogate în cianură auriferă de minereul din care a fost dizolvat;

— precipitarea aurului din leşiile bogate.

După natura minereului şi în special a concrescenţei aurului, care determină gradul de măcinare a minereului, se utilizează în mod curent două metode de cianurare: prin agitare — în cazul minereurilor care reclamă o măcinare foarte înaintată

(< 0,25 mm) — și într-o mai mică măsură prin percolație, aplicată în cazul nisipurilor aurifere sau al minereurilor care nu reclamă o măcinare avansată.

Cianurarea prin agitare — deși mai scumpă din punctul de vedere al prețului de cost pe tona de minereu și în special al investițiilor (din cauza aparaturii necesare separării leșiei aurifere de minereu: îngroșătoare și filtre) — este metoda curent folosită, conducînd la extracții de aur net superioare celorlalte metode (90—97%).

În acest sistem, dizolvarea aurului se face în aparate în care minereul este menținut în suspensie în leșia de cianură, fie cu ajutorul aerului comprimat, fie în aparate cu mecanisme de agitare (palete, elice, sau rotoare). Deși pînă în prezent s-au făcut numeroase studii experimentale și teoretice asupra alegerii și dimensionării aparatelor de agitare pentru realizarea extracțiilor optime, rezultatele lor nu sînt suficient de concludente pentru a se deduce legi generale, viabile pentru toate cazurile care intervin în practică.

Dificultatea cea mai mare pentru a traduce în practică concluziile și considerațiile cu caracter teoretic privind această problemă, constă în necunoașterea în măsură suficientă a modului în care are loc procesul fizico-chimic al dizolvării metalelor în timpul deplasării particulelor în leșia de cianură și a lipsei unor mărimi care să exprime eficacitatea și gradul de omogenizare a materialului în diferitele tipuri de agitatoare. Pentru aceste motive, alegerea tipurilor de aparate se face mai mult, aproape exclusiv, pe considerații practice, rezultate din experiența proprie a tehnicienilor sau a uzinelor constructoare de mașini.

Nu la fel se prezintă însă lucrurile în ceea ce privește determinarea volumului și numărului de aparate de agitare, necesare realizării eficienței extracției urmărite prin procesul cianurării.

După cum se știe, dizolvarea aurului și a argintului depinde de o serie de factori: finețea materialului, mărimea și forma particulelor de aur, diluția amestecului de minereu și leșie, natura mineralogică a minereului și în special prezența ciancizilor, concentrația de cianură, temperatura și gradul de aerisire a leșiei. Toți acești parametri — care caracterizează comportarea la cianurare a diferitelor minereuri — influențează în ultimă instanță extracția de metale și consumul de cianură, care se determină pentru fiecare din parametrii considerați în funcție de durata operației de dizolvare. Durata operației de dizolvare constituie de aceea un indice deosebit de important, în funcție de care se trasează curbele caracteristice ale extracției de metale, respectiv ale consumului de cianură.

În figura 1 sînt reprezentate curbele de cianurare, obținute în laborator, caracteristice cîtorva minereuri aurifere din țară, din care rezultă posibilitatea realizării unor extracții mari de aur (90—97 %) în timpuri variind între 16 și 36 de ore. Alura curbelor este asemănătoare în toate cazurile considerate, deosebindu-se o ramură care crește foarte repede și care se continuă cu o ramură care tinde să devină asimptotică la o dreaptă paralelă cu axa timpurilor, reprezentînd extracția maximă de metal care se poate obține din minereul considerat.

Tangenta dusă la curbă în originea axelor de coordonate, este o caracteristică a fiecărui minereu și prin analogie cu curbele de concentrare obținute în flotație, caracterizează viteza relativă de dizolvare care este dată de expresia

$$V = \frac{dm}{dt}.$$

Timpul T_0, pentru care se consideră dizolvarea aurului ca satisfăcătoare, este în majoritatea cazurilor inferior timpului T_{max}, care corespunde punctului de pe curba

de extracţie în care asimptoticitatea ei este marcantă. Acest timp T_0 este determinat în final de un calcul tehnico-economic, care ţine seama pe de o parte de extracţia în metal realizată şi pe de altă parte de cheltuielile de preparare, care, datorită consumului de cianură şi de energie care cresc în funcţie de timp, tind să anihileze avantajul obţinut prin urmărirea unei extracţii maxime.

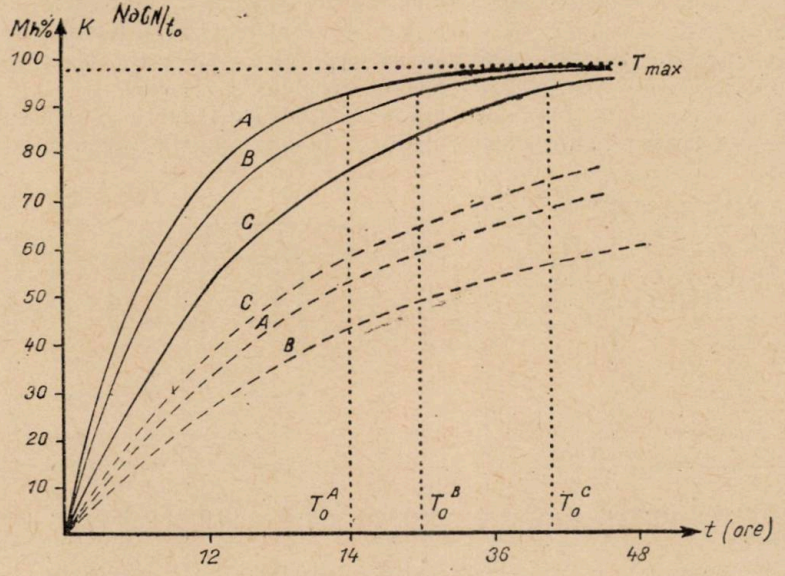


Fig. 1. — Curbele de dizolvare a aurului (m) şi a consumului de cianură (K) a minereurilor aurifere: — — — — — —

A = minereu cu 9 g Au/tonă; B = minereu cu 13 g Au/tonă; C = minereu cu 34 g Au/tonă.

Determinarea volumului total al rezervoarelor de cianurare se face în funcţie de timpul T_0, după formula

$$V = \frac{Q(T_0 + T_1)}{24}\left(\frac{1 + n\,\delta}{\delta}\right),$$

în care

Q = cantitatea de minereu supus cianurării (t/oră),

δ = greutatea specifică a minereului,

n = diluţia, respectiv raportul lichid: solid al amestecului de minereu şi leşie. Acest raport se determină experimental şi variază între 1,5: 1 şi 4 : 1, în general lucrîndu-se cu o diluţie de 2 : 1 ($n = 2$).

În expresia de mai sus, intervine şi termenul T_1, care reprezintă timpul de manipulare necesar umplerii, respectiv golirii aparatelor de cianurare, în cazul cînd cianurarea se face discontinuu pe şarje. Acest sistem de lucru — aplicat în foarte multe industrii extractive, chimice sau alimentare — are avantajul de a asigura extracţia corespunzătoare timpului T_0, însă prezintă dezavantajul de a reclama un volum total al aparatelor, în care se face extracţia, cu mult mai mare,

datorită faptului că timpul T_1 este în general foarte mare. Astfel în cazul unui minereu supus cianurării prin această metodă discontinuă, timpul T_1 este sensibil egal cu $2T_0$, deoarece încărcarea şi descărcarea rezervoarelor trebuie făcută continuu pentru a limita dimensionarea aparatelor de măcinare, îngroşare şi filtrare.

În consecinţă, pentru sincronizarea cianurării discontinue pe şarje cu funcţionarea continuă a celorlalte secţii ale instalaţiei (măcinarea, îngroşarea, filtrarea), ar trebui prevăzut un număr de rezervoare suficient de mare şi cu un volum total mai mare, pentru a permite, simultan cu cianurarea unei şarje, încărcarea altor rezervoare şi golirea celor în care procesul dizolvării s-a terminat.

Pentru aceste motive în majoritatea instalaţiilor de cianurare se aplică sistemul de cianurare continuă reprezentat în figura 2, în care minereul măcinat este supus

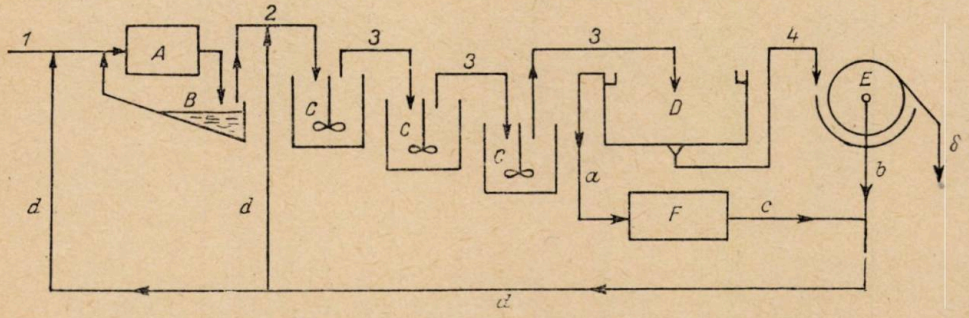


Fig. 2. — Schema principală a unei instalaţii de cianurare continuă:

A = moară
B = clasor
C = tancuri de cianurare
D = îngroşător
E = filtru cu vid
F = instalaţie de precipitare

1 = minereu concasat
2 = minereu măcinat
3 = minereu cianurat + leşie auriferă
4 = material îngroşat
5 = steril evacuat (minereu cianurat)

a = leşie auriferă bogată
b = leşie auriferă filtrată
c = leşie săracă
d = leşie de circulaţie.

cianurării într-un număr succesiv de aparate prin care circulă amestecul de minereu şi de leşie. Din ultimul aparat, amestecul este pompat la secţia de separare a leşiei de minereu cianurat (îngroşătoare şi filtre). De asemenea, leşia auriferă eliminată încontinuu la preaplinul îngroşătoarelor este supusă precipitării, leşia săracă rezultată fiind redusă de asemenea în mod continuu în instalaţie.

Acest sistem are avantajul de a realiza o uşoară sincronizare între toate fazele tehnologice ale procesului şi a reduce volumul total al rezervoarelor de cianurare, timpul T_1 de manipulare fiind în acest caz egal cu zero. Sistemul are însă dezavantajul de a favoriza pierderile de aur din cauza scurtcircuitării unei părţi din minereul insuficient cianurat care părăseşte ultimul rezervor de cianurare.

Într-un studiu publicat în 1938 [1] am examinat în linii mari problema reducerii acestor pierderi, ajungînd, pe bază de calcule matematice, la concluzia necesităţii folosirii unui număr mare de aparate de cianurare de volum mic. Această concluzie este conformă cu studiile întreprinse în alte ţări, despre care se aminteşte sumar într-un manual de specialitate apărut în 1950 [2].

În lucrarea de faţă ne propunem a examina două aspecte ale acestei probleme, care interesează atît pe inginerii proiectanţi cît şi pe cei din exploatare şi anume:

— determinarea cantităţilor de minereu insuficient cianurate, în cazul cînd — din cauza unor defecţiuni — nu funcţionează toate tancurile de cianurare, şi,
— determinarea cantităţilor de minereu insuficient cianurate în cazul a două

instalații, construite pentru aceeași capacitate și tratînd același minereu, dar alcătuite dintr-un număr diferit de tancuri și de volume diferite.

Înainte de a trece la rezolvarea acestor probleme, vom da pe scurt cîteva considerații privind modul de repartizare a particulelor de minereu din amestecul de leșie și minereu, studiat în lucrarea citată.

1. ECUAȚIA DE REPARTIȚIE A PARTICULELOR DE MINEREU

Studiul distribuției particulelor de minereu, care părăsesc cele p tancuri ale unei instalații în tot timpul T de exploatare prin cianurarea continuă, l-am făcut presupunînd constant debitul a cu care se introduce în primul tanc amestecul de soluție și minereu, amestec pe care l-am denumit fluid A. Nu am ținut însă seamă de timpul în care s-a introdus, înainte de a începe operația, fluidul V deja existent în tancurile instalației, pentru că aceste cantități de fluid V, fiind foarte mici față de cantitatea totală prelucrată în timpul T, timpurile respective nu influențează prea mult asupra cantităților de minereu insuficient cianurat.

Am împărțit apoi întreaga durată T de exploatare într-un mare număr m de intervale elementare egale $dt_i = \frac{T}{m}$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ și la fel și capacitatea V comună a tuturor tancurilor prin volumul elementar $a \cdot dt_1$ de fluid A introdus în intervalul de timp dt_1

$$\frac{V}{a \,.\, dt} = n.$$

Notînd cu $a_1 dt_1$, $a_2 dt_2$, $\ldots$, $a_n dt_n$ cantitățile de fluid A care au stat în instalație respectiv timpurile dt_1, $dt_1 + dt_2$, $\ldots$, $dt_1 + dt_2 \ldots + dt_n$ și care se găsesc printre particulele ce părăsesc ultimul tanc la diferite timpuri, am găsit sistemul (S), prin analiza tuturor volumelor elementare a,dt_i ce părăsesc ultimul tanc la momentele succesive dt_1, dt_2, $\ldots$, dt_n.

(S)

După timpul dt_1: $a_1 dt_1 + A_1 dt_1 = a dt_1$,

După timpul dt_2: $a_1 dt_2 + a_2 dt_2 + A_2 dt_2 = a dt_2$,

După timpul dt_3: $a_1 dt_3 + a_2 dt_3 + a_3 dt_3 + A_3 dt_3 = a dt_3$,

.....

După timpul dt_m: $a_1 dt_m + a_2 dt_m + \ldots + a_m dt_m + A_m dt_m = a\, dt_m$,

unde am notat cu $A_i dt_i$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ cantitățile de fluid V care părăsesc ultimul tanc după i momente dt, a căror expresie este inutil de dat aici.

Sistemul (S) ne-a permis, adunînd toate aceste cantități, care în membrul al doilea dau cantitatea totală aT de minereu prelucrat, să separăm fluidul A de fluidul V prin sumele din membrul întîi

$$\sum_{i=0}^{m-1} (m - i) a_{i+1}\, dt_{i+1} + \sum_{i=1}^{m} A_i dt_i = aT. \tag{1}$$

Introducînd acum o funcție de repartiție $a_p(t)$ care dă cantitățile

$$a_{i+1} = a_p(t_i)\, dt_i$$

am putut trece la limită, făcînd pe m să tindă către infinit, şi am observat că prima sumă tinde către o integrală, iar a doua către o sumă de p integrale, fiecare termen reprezentînd cantitatea de fluid din tancul corespunzător care a părăsit ultimul tanc în tot timpul operaţiei *)

$$\int_0^T (T-t)\, a_p(t)\, dt + \sum_{i=1}^{p} \frac{V_i}{(p-i)\,!} \int_0^{\frac{aT}{V_i}} e^{-s} s^{p-i}\, ds = aT. \tag{1'}$$

Aceasta este ecuaţia de repartiţie a cantităţilor de fluide A şi i $(i = 1, 2, \ldots, p)$ ce alcătuiesc cantitatea aT de minereu + cianură prelucrată în timpul T.

. rin două derivări se obţine funcţia de repartiţie $a_p(t) = \dfrac{a^2}{V} \dfrac{\left(\dfrac{at}{V}\right)^{p-1}}{(p-1)!}\, e^{-\frac{at}{V}}$

cu condiţia $a_p(0) = 0$. Sistemul (S) ne permite să găsim *cantitatea totală de fluid* $A + V$ *care a stat cel mult timpul* T_0 *în toate tancurile pe toată durata operaţiei*

$$\int_0^{T_0} (T-t)\, a_p(t)\, dt + \sum_{i=1}^{p} \frac{V_i}{(p-i)\,!} \int_0^{\frac{aT_0}{V_i}} e^{-s} s^{p-i}\, ds \tag{2}$$

şi care, raportată la cantitatea totală aT prelucrată, conduce la *procentul de minereu care a stat în toate tancurile un timp mai mic sau cel mult egal cu* T_0, *procent de minereu insuficient cianurat pe care-l vom nota de aici încolo cu* $100\, K_p$. Notînd cu H expresia

$$H = e^{-\alpha_0} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\alpha_0^i}{i!}, \qquad \text{unde } \alpha_0 = \frac{aT_0}{V}$$

vom stabili în cele ce urmează formula ce permite calculul lui K_p

$$K_p = 1 - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) H. \tag{2'}$$

2. PROBLEMA I

Vom trata mai întîi prima problemă, prin care se urmăreşte determinarea cantităţilor de minereu insuficient cianurate, cînd, din anumite motive tehnice, trebuie scoase din circuit q tancuri din cele p tancuri ale instalaţiei. Cu alte cuvinte, să arătăm că dacă se păstrează acelaşi debit a, aceleaşi caracteristici T_0 şi V ale minereului prelucrat şi ale instalaţiei, precum şi timpul T, durata totală a exploatării, procentul $100\, K_p$ al cantităţilor insuficient cianurate descreşte cînd p creşte.

Pentru a demonstra aceasta, să transformăm mai întîi expresia (2). Ţinînd seama de identitatea

$$V \sum_{i=0}^{p-1} \frac{1}{i!} \int_0^{\frac{aT_0}{V}} e^{-s} \cdot s^i \cdot ds = aT_0 - \int_0^T (T_0 - t)\, a_p(t)\, dt, \tag{3}$$

*) Tancurile V_i sînt numerotate în ordinea parcurgerii lor de către fluidul A şi au capacităţi V_i egale.

se obține, dacă însemnăm prin K_p constanta K corespunzînd unei instalații de p tancuri și observăm că valoarea ei este egală cu expresia (2) împărțită cu aT,

$$a K_p T = \int_0^{T_0} (T - T_0)\, a_p(t)\, dt + aT_0,$$

sau

$$K_p = \frac{T_0}{T} + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\frac{1}{(p-1)!}\int_0^{T_0} \left(\frac{at}{V}\right)^{p-1} e^{-\frac{at}{V}}\, d\left(\frac{at}{V}\right),$$

sau în sfîrșit

$$K_p = \frac{T_0}{T} + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\frac{1}{(p-1)!}\int_0^{\alpha_0} e^{-s} s^{p-1}\, ds, \qquad \text{unde } \alpha_0 = \frac{aT_0}{V}.$$

Punînd acum

$$I_p = \frac{1}{(p-1)!}\int_0^{\alpha_0} e^{-s} s^{p-1}\, ds,$$

avem, printr-o integrare prin părți,

$$I_p = I_{p-1} - \frac{1}{(p-1)!} e^{-\alpha_0} \alpha_0^{p-1}$$

și această relație recurentă ne dă din aproape în aproape

$$I_p = I_{p-q} - e^{-\alpha_0} \sum_{i=1}^{q} \frac{\alpha_0^{p-i}}{(p-i)!}, \tag{4}$$

egalitate valabilă pentru orice q întreg, pozitiv și inferior lui p. Se deduce atunci că pentru două instalații cu tancuri de aceeași capacitate, prima avînd $p - q$ tancuri și a doua p tancuri, diferența $K_{p-q} - K_p$ a cantităților insuficient cianurate se poate scrie sub forma

$$K_{p-q} - K_p = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)(I_{p-q} - I_p) = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) e^{-\alpha_0} \sum_{i=p-q}^{p-1} \frac{\alpha_0^i}{i!}. \tag{5}$$

Cel de al doilea membru al acestei relații este pozitiv căci T_0 este inferior lui T și ceilalți factori sînt evident pozitivi. Rezultă deci că, în ipotezele făcute, *pierderea unei instalații de $p - q$ tancuri este superioară aceleia unei instalații de p tancuri.* Diferența

$$aT(K_{p-q} - K_p) = a(T - T_0) e^{-\alpha_0} \sum_{i=p-q}^{p-1} \frac{\alpha_0^i}{i!}, \qquad \alpha_0 = \frac{aT_0}{V} \tag{6}$$

care, pentru $q = p$ și $K_0 = 1$ conduce tocmai la relația menționată (2′), ne dă cantitatea totală de minereu insuficient cianurată ce rezultă din diferența cantităților corespunzătoare celor două instalații, cea care are $p - q$ tancuri și cea care are p tancuri.

Dacă luăm deci o instalație oarecare de p tancuri și dacă facem să varieze pe q de la 1 pînă la $p - 1$, formula (6) ne permite să determinăm numărul de tancuri care pot fi scoase din circuit fără o pierdere sensibilă. Este suficient pentru aceasta să se facă un tablou cu dublă intrare cuprinzînd orizontal diversele valori ale diferenței (6) împărțită cu factorul $(T - T_0)$, pentru q egal cu 1, 2, ..., $p - 1$, și vertical valorile debitului a, care va putea fi variat în limitele corespunzînd posibilităților instalației. De la un anumit rang încolo, valorile figurînd într-o linie deter-

minată vor avea un oarecare ordin de mărime care ne va informa asupra pierderilor eventuale dacă s-ar lucra cu $p - q$ tancuri. Fixînd atunci debitul a, vom putea lăsa în afara circuitului toate tancurile pentru care valorile expresiei

$$E = \frac{a\,(K_{p-q} - K_p)}{1 - \dfrac{T_0}{T}} \tag{7}$$

sînt inferioare unui număr ε — pozitiv — dat dinainte.

Ar mai fi de făcut o observație asupra expresiilor (2) și (6). Este limpede că cele două cantități K_p și $K_{p-q} - K_p$ cresc o dată cu T, ceea ce de altfel este natural pentru prima, căci cantitatea de amestec insuficient cianurat care iese din V_p se acumulează, bineînțeles dacă operațiunea se prelungește indefinit. Pentru cea de a doua expresie, aceasta decurge numai din calculele noastre.

Să mai observăm că, dacă diferențele (5) și (6) depind de durata T a prelucrării minereului, expresia (7) este independentă de această durată. Aceasta din urmă apare deci ca o pierdere relativă, căci este variația relativă a cantităților insuficient cianurate cînd se trece de la un sistem de p tancuri la un altul de $p - q$ tancuri, pe cînd diferențele (5) și (6) definesc o pierdere absolută. Dacă durata T de exploatare este foarte mare față de timpul T_0, cum ar fi de pildă la o exploatare continuă timp de cel puțin 6 luni, caz cînd $T = 180$ zile $= 4\,320$ ore, raportul $\dfrac{T_0}{T}$ este aproximativ egal cu $\dfrac{1}{180}$ și poate fi neglijat. În această ipoteză, formula (5) nu mai dă o expresie depinzînd de T pentru diferența căutată și astfel noua relație

$$K_{p-q} - K_p = I_{p-q} - I_p = e^{-\alpha_0} \sum_{i=p-q}^{p-1} \frac{\alpha_0^i}{i!} \tag{5'}$$

conduce și ea la o pierdere relativă corespunzătoare unui timp infinit.

Dacă însă durata de exploatare T scade sub 50—60 de zile, raportul $\dfrac{T_0}{T}$ nu mai poate fi neglijat și atunci rămîne să se analizeze mai atent pierderile cu ajutorul formulelor exacte (5), (6) sau (7).

3. APLICAȚII NUMERICE

Vom presupune că pentru o instalație ce prelucrează 100 t de minereu în 24 de ore cu ajutorul a 4 tancuri de cîte 60 m³ capacitate fiecare, amestecul prelucrat este constituit din două părți soluție de cianură și o parte minereu, cu greutatea specifică 2,5 (în loc de circa 2,7), valoare adoptată pentru simplificarea calculelor. Notînd atunci cu x și y volumele respective ocupate de către soluția de cianură (de greutate specifică aproximativ egală cu 1) și de către minereu, vom avea

$$240 \text{ m}^3 = x + y,$$

iar pe de altă parte, scriind că raportul greutăților soluției și minereului este egal cu $\dfrac{2}{1}$ găsim

$$\frac{x}{2{,}5\,y} = \frac{2}{1}.$$

Obţinem deci
$x = 200$ m³ soluţie de cianură şi $y = 40$ m³ minereu ce corespund la circa 240 m³ de amestec prelucrate în 24 de ore, adică unui debit a de 10 m³/oră.

Să luăm apoi $T_0 = 24$ de ore, caz cînd, după diagrama obţinută în laborator, se pot recupera între 92 şi 94 % din cantitatea de aur conţinută în minereu.

În aceste condiţii $\alpha_0 = \frac{10 \cdot 24}{60} = 4$, astfel că, dacă se scot din circuit două tancuri ($q = 2$) diferenţa $K_2 - K_4$, calculată cu formula (5′) va fi

$$K_2 - K_4 = e^{-4} \sum_{i=2}^{3} \frac{4^i}{i!} = 0{,}34.$$

Prin scoaterea celor două tancuri din circuit, rezultă o creştere cu 34 % a cantităţilor de minereu insuficient cianurate.

Pentru o instalaţie cu 6 tancuri de 40 m³ capacitate, ce prelucrează tot 100 t de minereu în 24 de ore şi pentru aceleaşi caracteristici, scoaterea a trei tancuri din circuit conduce la un $\alpha_0 = \frac{10 \cdot 24}{40} = 6$ şi la o diferenţă

$$K_3 - K_6 = e^{-6} \sum_{i=3}^{5} \frac{6^i}{i!} = 0{,}38,$$

adică la o creştere de circa 38 % a cantităţilor de minereu insuficient cianurate.

4. PROBLEMA A II-a

Să tratăm acum problema determinării diferenţei cantităţilor de minereu insuficient cianurate în cazul a două instalaţii construite pentru aceeaşi capacitate şi tratînd acelaşi minereu, dar alcătuite dintr-un număr diferit de tancuri cu volume parţiale diferite.

Pentru a rezolva această problemă, care trebuie să preocupe în primul rînd pe inginerul proiectant, să considerăm două instalaţii de cianurare, una cu p tancuri şi alta cu $p - q$ tancuri ($p > q$), amîndouă lucrînd în aceleaşi condiţii: acelaşi minereu, deci aceeaşi valoare T_0, acelaşi debit a şi aceeaşi durată de exploatare T (se presupune că ambele instalaţii încep să lucreze în acelaşi timp). Vom presupune în plus că prima are p tancuri de volume parţiale egale cu V m³ şi că a doua are $p - q$ tancuri de volume egale cu $\frac{V}{n}$ m³, unde $0 < n < 1$, capacităţile totale fiind egale, adică

$$pV = (p - q)\frac{V}{n},$$

de unde

$$n = \frac{p - q}{p} = 1 - \frac{q}{p}.$$

În aceste ipoteze, expresia (7) se va prezenta sub forma

$$E = \frac{a}{(p-q-1)!}\int_0^{n\alpha_0} s^{p-q-1}e^{-s}ds - \frac{a}{(p-1)!}\int_0^{\alpha_0} s^{p-1}e^{-s}ds, \tag{8}$$

sau efectuînd q integrări prin părţi

$$E = ae^{-\alpha_0}\sum_{i=p-q}^{p-1}\frac{\alpha_0^i}{i!} + \frac{a}{(p-q-1)!}\left[\int_0^{n\alpha_0} s^{p-q-1}e^{-s}ds - \int_0^{\alpha_0} s^{p-q-1}e^{-s}ds\right],$$

$$E = ae^{-\alpha_0}\sum_{i=p-q}^{p-1}\frac{\alpha_0^i}{i!} - \frac{a}{(p-q-1)!}\int_{n\alpha_0}^{\alpha_0} s^{p-q-1}e^{-s}ds. \tag{9}$$

Diferenţa celor două integrale ce figurează în membrul al doilea poate fi înlocuită printr-o singură integrală, obţinîndu-se astfel expresia (9), ce poate fi uşor calculată cînd se caută valorile numerice corespunzătoare unor date precise.

Studiul matematic al variaţiei expresiei E date de relaţia

$$E = \frac{a\,(K_{p-q} - K_p)}{1 - \frac{T_0}{T}} = a\,e^{-\alpha_0}\sum_{i=p-q}^{p-1}\frac{\alpha^i}{i!} - \frac{a}{(p-q-1)!}\int_{n\alpha_0}^{\alpha_0} e^{-s}s^{p-q-1}\,ds \tag{9'}$$

va putea fi făcut mai uşor cu ajutorul funcţiei de variabila α,

$$F(\alpha) = I_{p-q}(n\alpha) - I_p(\alpha), \tag{10}$$

unde am notat cu

$$I_p(\alpha) = \frac{1}{(p-1)!}\int_0^{\alpha} e^{-s}s^{p-1}\,ds. \tag{11}$$

Pentru $\alpha = \alpha_0$, funcţia $F(\alpha)$ se reduce la expresia (7), împărţită cu a. Să arătăm că această funcţie admite o singură rădăcină pozitivă α_1, oricare ar fi întregii pozitivi p şi q, $(p > q)$.

Cîteva observaţii asupra funcţiei $F(\alpha)$ şi a derivatei ei $F'(\alpha)$ sînt necesare studiului acestei funcţii. Derivata are expresia *)

$$F'(\alpha) = \frac{n^{p-q}\alpha^{p-q-1}e^{-\alpha}}{(p-q-1)!}\left(e^{(1-n)\alpha} - \frac{n^{q-p}\alpha^q}{(p-q)(p-q+1)\ldots(p-1)}\right), \tag{12}$$

în care am păstrat parametrul $n = \frac{p-q}{p}$ pentru uşurinţa calculelor.

Funcţia $F(\alpha)$ este nulă în origine căci $I_p(0) = I_{p-q}(0) = 0$, şi creşte în acelaşi timp cu α în vecinătatea acestui punct deoarece derivata $F'(\alpha)$ este pozitivă pentru valorile mici ale lui α.

La infinit, $F(\alpha)$ este iarăşi nulă căci integralele ce figurează în $I_p(\alpha)$ şi $I_{p-q}(n\alpha)$ tind, pentru α infinit, către funcţiile cunoscute

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} e^{-s}s^{p-1}ds = (p-1)! \text{ şi } \Gamma(p-q) = \int_0^{\infty} e^{-s}s^{p-q-1}ds = (p-q-1)!.$$

*) Derivata în raport cu α a integralei $I_{p-q}(n\alpha)$ este egală funcţiei obţinute înlocuind în funcţia de sub semnul $\int$ pe s prin $n\alpha$ şi înmulţind-o cu n, care este derivata lui $n\alpha$. La fel şi pentru integrala $I_p(\alpha)$.

Toate aceste observaţii ne vor permite să demonstrăm că funcţia $F(\alpha)$ admite o singură rădăcină pozitivă α_1 pentru valorile pozitive ale lui α, rădăcină care se va putea calcula în fiecare caz particular. Vom trata aici cazul simplu $p = 2$, $q = 1$, şi apoi vom trece la cazul general care are aceleaşi caracteristici.

1) Să considerăm cazul a două instalaţii de cianurare, prima având două tancuri de capacităţi egale V iar a doua un singur tanc de capacitate $\frac{V}{n} = 2V$ *). Făcînd $p = 2$, $q = 1$, în relaţia (10), obţinem funcţia

$$y = F(\alpha) = e^{-\alpha} - \int_{n\alpha}^{\alpha} e^{-s}\,ds = e^{-\alpha}(1 + \alpha) - e^{-n\alpha}.$$

Se verifică imediat că $F(0) = F(+\infty) = 0$, iar pentru valorile pozitive şi foarte mari ale lui α, se vede că $F(\alpha)$ este o funcţie negativă, căci avem prin dezvoltare în serie

$$F(\alpha) = \left(n\alpha - \frac{(1-n)^2}{2!}\alpha^2 - \ldots - \frac{(1-n)^m}{m!}\alpha^m - \ldots\right)e^{-\alpha}.$$

Rezultă din aceste observaţii că ecuaţia $F(\alpha) = 0$, echivalentă în fond ecuaţiei

$$1 + \alpha - e^{(1-n)\alpha} = 0 \tag{13}$$

admite cel puţin o rădăcină pozitivă α_1. În adevăr, făcînd schimbarea $1 + \alpha = \frac{x}{1-n}$, se obţine ecuaţia transcendentă binecunoscută **)

$$e^x - Ax = 0, \qquad A = \frac{e^{1-n}}{1-n}. \tag{13'}$$

Dreapta $y = Ax$, cu A pozitiv, taie curba exponenţială $y = e^x$ în cel mult două puncte după discuţia următoare:

α) $A < e$, nici un punct comun. Ecuaţia (13') nu admite nici o rădăcină reală.

β) $A = e$, dreapta este tangentă la curba exponenţială în punctul $x = 1$. Ecuaţia (13) are rădăcina reală $x = 1$.

γ) $A > e$, dreapta taie curba în două puncte M_1 şi M_2, de abscise pozitive x_1 şi x_2. Ecuaţia (13') admite două rădăcini pozitive.

E uşor de arătat că ecuaţia (13') pentru valoarea considerată a lui A, aparţine cazului al treilea ***).

Revenind acum la ecuaţia (13) despre care ştim că admite rădăcina $\alpha_1 = 0$, noi deducem din schimbarea efectuată că $x_1 = 1 - n$ şi că rădăcina α_2, corespunzînd lui x_2, este

---

*) Rezultatele ce urmează sînt valabile oricare ar fi n, pozitiv şi inferior unităţii. Pentru acest motiv am păstrat în demonstraţie pe n şi nu l-am înlocuit cu $\frac{1}{2}$.

**) A se vedea de pildă Aubert şi Papelier, *Exercices*, t. I, ed. a 5-a, p. 312.

***) În adevăr, trebuie să avem pentru $0 < n < 1$.

$$\frac{e^{1-n}}{1-n} > e \text{ sau } \frac{1}{1-n} > e^n \tag{14}$$

de unde, dezvoltînd cei doi membri ai acestei inegalităţi după puterile întregi şi pozitiv ale lui n, se obţine inegalitatea evidentă

$$1 + n + n^2 + \ldots > 1 + \frac{n}{1!} + \frac{n^2}{2!} + \ldots$$

$$\alpha_2 = \frac{x_2}{1-n} - 1. \tag{15}$$

Această rădăcină este pozitivă, căci x_2 este superioară unităţii. Într-adevăr, desemnînd prin $f(x)$ primul membru al ecuaţiei (13′), se obţine şirul lui Rolle

$$f(0) = 1 > 0\ , \qquad f(1) = e - A = e - \frac{e^{1-n}}{1-n}\ , \quad f(+\infty) > 0,$$

în care $f(1)$ este negativ după a doua inegalitate (14). Rezultă deci că rădăcina x_1 este cuprinsă între 0 şi 1 şi că x_2 este superioară lui 1.

Derivata $F'(\alpha) = n\,e^{-n\alpha} - \alpha e^{-\alpha}$
egalată cu zero, dă ecuaţia

$$e^{(1-n)\alpha} - \frac{\alpha}{n} = 0, \tag{16}$$

ale cărei rădăcini conduc la maximele şi minimele lui $F(\alpha)$. Această ecuaţie se reduce la (13′) prin schimbarea $(1-n)\alpha = x$, de unde se deduce că derivata $F'(\alpha)$ se anulează pentru cele două valori pozitive ale lui α, α_1' şi α_2', căci coeficientul A, acum egal cu $\frac{1}{n(1-n)}$, verifică condiţia γ *). Pentru valorile pozitive ale lui α, curba $y = F(\alpha)$ pleacă deci din origine tangentă la dreapta $y = n\alpha$, creşte pînă la un maximum M' $(\alpha = \alpha_1')$, descreşte pînă la un minimum

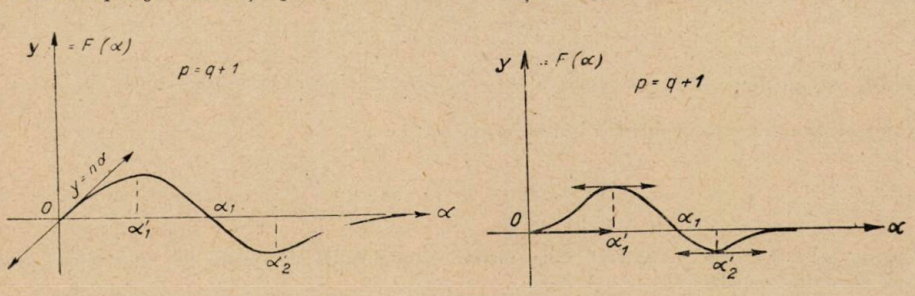


Fig. 3 şi 4. — Diagramele funcţiei $y = F(\alpha)$.

negativ $M_2'(\alpha = \alpha_2')$ după ce a tăiat axa $O\alpha$ în punctul $M(\alpha = \alpha_1)$, şi creşte apoi din nou — dar luînd numai valori negative — pentru a se apropia indefinit de această axă cînd α creşte dincolo de orice limită. Curba rămîne astfel sub axa $O\alpha$ dacă $\alpha > \alpha_1$ şi are mersul indicat în figura 3.

Să mai facem o observare importantă: rădăcina x_2, legată de rădăcina α_2 prin relaţia (13), creşte de la 1 la infinit cînd n variază de la 0 la 1, rezultat evident dacă se examinează aspectul geometric al intersecţiei curbei exponenţiale $y = e^x$ cu dreapta $y = Ax$. Rezultă că rădăcina căutată α_2 creşte de la zero la infinit cînd n variază de la 0 la 1.

Aceleaşi caracteristici se prezintă în examinarea cazului general, curba $y = F(\alpha)$ dată prin relaţia (10) avînd acelaşi mers cu curba precedentă. Pentru a demonstra aceasta, vom generaliza ecuaţia (13′) înlocuind-o prin următoarea:

$$e^x - Ax^m = 0, \quad A > 0\ , \tag{17}$$

m fiind un întreg pozitiv oarecare. Rădăcinile pozitive care ne interesează verifică astfel ecuaţia transcendentă

$$x = \ln A + m \cdot \ln x \tag{18}$$

*) Scriind inegalitatea $A > 0$ sub forma

$$n^2 - n + \frac{1}{e} > 0\ ,$$

se vede că trinomul figurînd în primul membru este totdeauna pozitiv, căci rădăcinile sale sînt imaginare. Se deduce că condiţia γ) este totdeauna îndeplinită.

pe care o obţinem din (17) izolînd exponenţiala şi luînd logaritmii neperieni ai celor doi membri. Funcţia

$$Y = x - \ln A - m \cdot \ln x$$

admite derivata

$$Y' = 1 - \frac{m}{x},$$

astfel că şirul lui Rolle corespunzător va fi

$Y(0)$	$Y(m)$	$Y(+\infty)$
$+\infty$	$m - \ln A - m \cdot \ln m$	$+\infty$

Valoarea $Y(m)$ este pozitivă dacă

$$\ln A < m(1 - \ln m),$$

sau

$$A < \left(\frac{e}{m}\right)^m.$$

Se poate face discuţia următoare, care să generalizeze pe aceea dată mai jos,

α) $$A < \left(\frac{e}{m}\right)^m.$$

Ecuaţia (17) nu admite nici o rădăcină pozitivă.

β) $$A = \left(\frac{e}{m}\right)^m.$$

Ecuaţia are o rădăcină pozitivă egală cu m.

γ) $$A > \left(\frac{e}{m}\right)^m.$$

Ecuaţia (17) are două rădăcini pozitive.

Vom utiliza acum aceste rezultate pentru a arăta că ecuaţia $F'(\alpha) = 0$, unde funcţia $F'(\alpha)$ este definită prin relaţia (12), admite două rădăcini reale şi pozitive, oricare ar fi n, pozitiv şi inferior unităţii *).

Pentru aceasta, să egalăm cu zero paranteza ce figurează în relaţia (12) şi să facem schimbarea $(1-n)\alpha = x$; ecuaţia astfel obţinută

$$e^x = \frac{x^q}{(p-q)(p-q+1)\ldots(p-1)\, n^{p-q}(1-n)^q} \tag{19}$$

este de tipul (17), în care $q = m$, căci coeficientul lui x^q verifică inegalitatea γ). Într-adevăr, va trebui să avem în acest caz

$$n^{p-q}(1-n)^q = \frac{q^q}{(p-q)(p-q+1)\ldots(p-1)\, e^q} < e. \tag{20}$$

Pentru a verifica această inegalitate, să calculăm derivata prin raport cu n

$$f'(n) = n^{p-q-1}(1-n)^{q-1}[(p-q)(1-n) - nq],$$

care admite rădăcinile $n = 0$, $n = 1 - \frac{q}{p}$ şi $n = 1$. Şirul lui Rolle corespunzător, pentru $p > q \geqslant 1$, este

n	0	$1 - \frac{q}{p}$	1
$f(n)$	$-$	E	$-$

*) Rădăcini distincte de rădăcina $\alpha = 0$, de gradul $p-q-1$ de multiplicitate.

unde am notat cu E expresia

$$E = f\left(1 - \frac{q}{p}\right) = q^q \left[\frac{(p-q)^{p-q}}{p^p} - \frac{e^{-q}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)}\right].$$

Vom arăta că expresia din paranteză este negativă în ipotezele noastre. Pentru aceasta, să observăm că în caz cînd $p = 2$ și $q = 1$, avem într-adevăr

$$E = \frac{1}{4} - \frac{1}{e} < e$$

și să arătăm din aproape în aproape că expresia E rămîne mereu negativă. Presupunînd atunci că pentru anumite valori ale lui p și q, pozitive și verificînd inegalitățile $p > q \geqslant 1$, expresia E este negativă, adică avem

$$\frac{(p-q)^{p-q}}{p^p} - \frac{e^{-q}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)} < 0, \tag{21}$$

să demonstrăm că ea rămîne negativă și cînd se înlocuiesc p și q respectiv prin $p+1$ și $q+1$. Problema se va studia în trei etape.

Cazul I. Să înlocuim în inegalitatea (21) pe p prin $p+1$ și să presupunem pe q fix; inegalitatea de demonstrat se scrie

$$\frac{(p-q+1)^{p-q+1}}{(p+1)^{p+1}} < \frac{e^{-q}}{(p-q+1)\,(p-q+2)\ldots(p+1)\,p}$$

și ea se poate pune sub forma

$$\frac{(p-q+1)^{p-q+1}}{(p-q)^{p-q+1}} \cdot \frac{p^{p+1}}{(p+1)^{p+1}} \cdot \frac{(p-q)^{p-q}}{p^p} < \frac{e^{-q}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)}$$

sau, ținînd seamă de relația (21), trebuie să avem

$$\left(1+\frac{1}{p-q}\right)^{p-q+1} < \left(1+\frac{1}{p}\right)^{p+1}. \tag{22}$$

Aceasta înseamnă că funcția

$$Y = \left(1+\frac{1}{x}\right)^{x+1} \tag{22'}$$

trebuie să fie descrescătoare dacă x crește de la zero la infinit, proprietate pe care o vom stabili după această discuție.

Cazul II. Să înlocuim acum pe q prin $q+1$ în inegalitatea (21) și să presupunem că p este fix. Inegalitatea obținută

$$\frac{(p-q-1)^{p-q-1}}{p^p} < \frac{e^{-q-1}}{(p-q-1)\,(p-q)\ldots(p-1)}$$

se mai scrie

$$\frac{(p-q-1)^{p-q-1}}{(p-q-1+1)^{p-q-1+1}}, \frac{(p-q)^{p-q}}{p^p} < e^{-1}\,\frac{e^{-q}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)}$$

sau, ținînd seama de inegalitatea (21), va trebui să avem

$$e < \left(1+\frac{1}{p-q-1}\right)^{(p-q-1)+1}. \tag{22''}$$

După terminarea acestei discuții vom arăta în plus că funcția (22) este nu numai descrescătoare, dar că ea tinde pentru x infinit, către numărul e, proprietate ce va justifica și inegalitatea (22″).

Cazul III. Să demonstrăm acum că se obține tot o expresie E negativă dacă se înlocuiesc în același timp în inegalitatea (21) p și q respectiv prin $p+1$ și $q+1$. Inegalitatea ce se deduce astfel

$$\frac{(p-q)^{p-q}}{(p+1)^{p+1}} < \frac{e^{-q-1}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)\,p}$$

poate să se scrie ca în cazurile precedente sub forma

$$e\frac{(p-q)^{p-q}}{p^p} < \frac{e^{-q}}{(p-q)\,(p-q+1)\ldots(p-1)} \cdot \frac{(p+1)^{p+1}}{p^{p+1}}$$

sau, ținînd seama de (21), ar trebui să avem

$$e < \left(1+\frac{1}{p}\right)^{p+1}, \qquad (22''')$$

adică aceeași concluzie ca și în cazul precedent.

4) Ne rămîne să studiem funcția (22) pentru toate valorile pozitive ale lui x. Derivata acestei funcții

$$Y' = \left(1+\frac{1}{x}\right)^{x+1}\left[\ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - \frac{1}{x}\right]$$

are primul factor pozitiv, iar al doilea o funcție crescătoare de x pentru $x > 0$, căci derivata lui

$$\left(1+\frac{1}{x}\right)^{-1}\cdot\left(-\frac{1}{x^2}\right) + \frac{1}{x^2} = \frac{1}{x^2\,(x+1)} > 0 \qquad (23)$$

este pozitivă în acest interval. Cum acest factor, pe care îl vom desemna prin $y(x)$,

$$y(x) = \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - \frac{1}{x}$$

are valorile limită $y(0) = -\infty$ și $y(+\infty) = 0$, se deduce că funcția $y(x)$ este negativă pentru $x > 0$, de unde rezultă că derivata Y' este negativă în același interval. În aceste condiții, funcția Y descrește de la $+\infty$ la e cînd x crește de la 0 la $+\infty$, așa că cele trei inegalități (22′), (22″) și (22‴) sînt verificate.

5) Discuția făcută în paragrafele precedente ne-a arătat că funcția $f(n)$ este negativă, oricare ar fi n cuprins între 0 și 1. Pe de altă parte, cum termenul $n^{p-q}\,(1-n)^q$ poate fi scris sub forma $n^p\left(\frac{1}{n}-1\right)^q$, rezultă că funcția $f(n)$ crește în același timp cu n, atinge *valoarea E care este un maxim pentru această funcție* și apoi descrește cînd n crește pînă la 1. Această valoare E este atinsă pentru $n = \frac{p-q}{p}$, adică tocmai valoarea corespunzătoare cazului special considerat de noi *cînd cele două instalații de cianurare au un volum total egal.*

Ecuația transcendentă (19) admite deci două rădăcini pozitive x_1' și x_2'; același lucru se poate spune și despre funcția $F'(\alpha)$ ale cărei rădăcini α_1' și α_2'; sînt cuprinse respectiv în intervalele $\left(0, \frac{1}{1-n}\right)$ și $\left(\frac{q}{1-n}, +\infty\right)$, astfel că graficul curbei $y = F(\alpha)$ va fi analog celui din figura 4, cu excepția vecinătății originii. Într-adevăr, tangenta în acest punct este dreapta $y = n\alpha$ dacă $p = q+1$, sau axa $O\alpha$ dacă $p > q+1$ (fig. 4).

În rezumat, oricare ar fi n, pozitiv și inferior unității, și oricare ar fi întregii p și q, satisfăcînd inegalităților $p > q \geqslant 1$, *funcția $y = F(\alpha)$ definită prin relația (10) admite o singură rădăcină pozitivă și are o reprezentare grafică analogă cu cea din figura 3, pentru $p = q+1$, sau de forma celei din figura 4, dacă $p > q+1$.*

Să mai facem o importantă observare asupra rădăcinii α_1 a ecuației $F(\alpha) = 0$; această rădăcină crește cînd n descrește și invers. Într-adevăr, integrala $I_{p-q}(\alpha)$, fiind o funcție crescătoare de α, se poate spune același lucru și de integrala $I_{p-q}(n\alpha)$. Atunci, dacă ia α_1 ca funcție de n, pentru o micșorare infinit mică a lui n trebuie mărit α_1 pentru ca integralele să rămînă egale. În aceste condiții, capacitatea tancurilor instalației cu $p-q$ vase fiind $\frac{V}{n}$, rezultă că, *dacă se mărește capacitatea* $\frac{V}{n}$ a tancurilor acestei ultime instalații, rădăcina α_1 crește și ea.

Studiul funcţiei F(α) ne arată că, menţinînd aceeaşi capacitate totală, două instalaţii de cianurare, prima cu p—q tancuri de capacităţi $\frac{V}{n}$ şi a doua cu p tancuri de capacităţi V, vor avea o *diferenţă* $K_{p-q} - K_p$ *a cantităţilor de minereu insuficient cianurate* *)

$$K_{p-q} - K_p = \frac{E}{a}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right): \quad [T > T_0], \quad \textit{pozitivă dacă} \quad \alpha < \alpha_1,$$

negativă dacă $\alpha > \alpha_1$, *şi nulă dacă* $\alpha = \alpha_1$. În acest ultim caz, procentele de minereu insuficient cianurate sînt egale.

E interesant de observat că parametrul α_0 este o expresie fără dimensiuni

$$\alpha_0 = \frac{aT_0}{V},$$

care este proporţională debitului a dacă se menţin T_0 şi V constanţi, ipoteză pe care am făcut-o chiar în acest caz de comparare a instalaţiilor cu tancuri de capacităţi diferite (căci numai parametrul n arată variaţia volumului de la o instalaţie la alta).

5. APLICAŢII NUMERICE

I. Pentru a putea face aplicaţiile numerice care să arate clar rezultatele studiului matematic din anexă, să considerăm patru instalaţii cu 1, 2, 3, 4 tancuri, de volume parţiale respectiv egale cu 240 m³, 120 m³, 80 m³ şi 60 m³, şi presupunînd timpul de exploatare T infinit, să căutăm să determinăm debitele de lucru corespunzătoare a_p astfel ca procentul 100 K_p să fie de exemplu, egal cu 33 % pentru toate cele patru instalaţii. În aceste condiţii, o treime din minereul prelucrat a stat mai puţin de 24 de ore în toată instalaţia.

Vom presupune că timpul $T_0 = 24$ de ore şi vom rezolva prin raport cu $\alpha_0 = \frac{aT_0}{V}$ **) ecuaţia transcendentă (2′) în care am făcut $T = \infty$

$$K_p = 1 - \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\alpha_0^i}{i\,!} \tag{2″}$$

Cazul I. $p = 1$. Instalaţia are un singur tanc de 240 m³ capacitate. Vom avea atunci pentru debitul limită a_1 pentru care $K_1 = \frac{1}{3}$,

$$a_1 = \frac{V}{T_0} \ln \frac{1}{1 - K_1} = 10 \ln \frac{3}{2} = 4{,}0546 \text{ m³/oră} \text{ ***}).$$

*) Mai precis, diferenţa proceselor respective (împărţită cu 100).

**) Debitele limită corespunzătoare vor fi notate cu a_p ($p = 1, 2, 3, 4$).

***) Nu este lipsită de interes teoretic determinarea timpurilor de exploatare T în care se obţine o aceeaşi cantitate K_1 insuficient cianurată cînd variază debitul a. Astfel, pentru $a = 4$ m³/oră se găseşte $T = 4\,500$ de ore, mai mult de o jumătate de an, iar pentru $a = 3{,}6$ m³/oră, $T = 538$ de ore, adică mai puţin de o lună.

Cazul II. $p = 2$. Instalaţia are două tancuri de cîte 120 m³ fiecare. Pentru $K_2 = \frac{1}{3}$ ecuaţia transcendentă (2″) se scrie

$$\frac{1}{3} = 1 - e^{-\alpha}(1 + \alpha),$$

sau desemnînd cu $f(\alpha)$ primul membru al ecuaţiei echivalente

$$f(\alpha) = 2e^{\alpha} - 3\alpha - 3 = 0,$$

se vede că rădăcina θ_2 este cuprinsă în intervalul (1,2) căci

$$f(1) = -0{,}564, \qquad f(2) = 2e^2 - 9 = 5{,}778.$$

Aplicarea metodei lui Newton dă aproximaţiile

$$\theta_2' = 1{,}232, \qquad \theta_2'' = 1{,}19, \qquad \theta_2''' = 1{,}18888,$$

astfel că vom lua $\theta_2 = 1{,}1889$, rădăcină ce dă debitul limită

$$a < \frac{V}{T_0}\,\theta_2 = 5{,}945 \text{ m}^3/\text{oră} = a_2.$$

Cazul III. $p = 3$. Pentru instalaţia cu 3 tancuri de 80 m³ capacitate se obţine debitul limită prin rezolvarea ecuaţiei transcendente

$$f(\alpha) = 4e^{\alpha} - 3(2 + 2\alpha + \alpha^2) = 0.$$

Rădăcina θ_3 este cuprinsă între 2 şi 2,1 şi, prin metoda lui Newton, se obţine aproximaţia

$$\theta_3 = 2 + \frac{0{,}444}{11{,}556} = 2{,}038.$$

Pentru această valoare, debitul a este limitat de inegalitatea

$$a < \frac{V}{T_0}\,\theta_3 = 6{,}77 \text{m}^3/\text{oră} = a_3$$

şi se vede că diferenţa dintre debitele limită de la cazurile II şi III nu mai este atît de mare ca cea de la cazurile I şi II.

Cazul IV. $p = 4$. În cazul unei instalaţii cu 4 tancuri de 60 m³ capacitate, ecuaţia transcendentă

$$f(\alpha) = 4e^{\alpha} - (6 + 6\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3) = 0,$$

admite o rădăcină θ_4 situată în intervalul (2, 3), $\theta_4' = 2{,}92$, iar debitul este limitat de inegalitatea

$$a < \frac{V}{T_0}\,\theta_4 = 7{,}30 \text{ m}^3/\text{oră} = a_4 .$$

Acest debit limită este cel mai mare dintre debitele calculate în cele trei cazuri precedente, însă diferenţa dintre acest debit şi cel de la cazul III este acum şi mai mică.

În rezumat obţinem acelaşi procent de minereu insuficient cianurat $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = \frac{1}{3}$ cu debitele indicate precum urmează:

Nr. Tancuri	1	2	3	4
Debit m³/oră	4	6	6,77	7,30

astfel că, luînd debite egale pentru toate cele patru instalaţii, vom obţine cu siguranţă cantităţi insuficient cianurate mai mici cu cît vom avea mai multe tancuri. Avantajele instalaţiei cu 4 tancuri faţă de celelalte trei este deci pus în evidenţă*).

II. Un alt aspect al acestei probleme se poate pune în relief fixîndu-se debitul la 10 m³/oră, caz cînd se prelucrează în 24 de ore o cantitate de 100 t de minereu egală cu aceea conţinută în 240 m³, capacitatea totală a instalaţiilor, şi se calculează procentul de minereu insuficient cianurat (100 K).

$$\text{I. } p = 1,\ V_1 = 240,\ \alpha_0 = \frac{240}{240} = 1,\ K_1 = 1 - e^{-\alpha_0} = 0{,}6342,\ [100\,K_1 = 63\%]$$

$$\text{II. } p = 2,\ V_2 = 120,\ \alpha_0 = 2,\ K_2 = 1 - e^{-\alpha_0}(1+\alpha_0) = 0{,}59398,\ [100\,K_2 = 59\,\%]$$

$$\text{III. } p = 3,\ V_3 = 80,\ \alpha_0 = 3,\ K_3 = 1 - e^{-\alpha_0}(1+\alpha_0+\alpha_0^2) = 0{,}57679,\ [100\,K_3 = 58\,\%]$$

$$\text{IV. } p = 4,\ V_4 = 60,\ \alpha_0 = 4,\ K_4 = 1 - e^{-\alpha_0}\left(1+\alpha_0+\frac{\alpha_0^2}{2}+\frac{\alpha_0^3}{6}\right) = 0{,}56619,$$

$$[100\,K_4 = 57\,\%]$$

Avantajele ultimei instalaţii se pun în evidenţă în modul următor:

Nr. tancuri	1	2	3	4
$100\,K_p =$	63,4%	59,4%	57,7%	56,6%

chiar dacă se reduce capacitatea de lucru a fiecărui tanc astfel ca toate instalaţiile să prelucreze aceeaşi cantitate de minereu în 24 de ore.

6. OBSERVAŢII ASUPRA RĂDĂCINII α_1

Rădăcina α_1 a ecuaţiei $F(\alpha) = 0$ conduce pentru $\frac{aT_0}{V} = \alpha_1$ la cantităţi K_p şi K_{p-q} de minereu insuficient cianurat egale între ele: $K_p = K_{p-q}$.

*) Şi tabloul timpurilor de exploatare T pune în evidenţă acest avantaj dacă se caută a se obţine cel mult 33% minereu insuficient cianurat.

Tancuri	1	2	3	4
T în ore	4 500	136	100	87

Determinarea ei se poate face rezolvîndu-se ecuația transcendentă

$$\frac{1}{(p-q-1)!}\int_0^{n\alpha} s^{p-q-1}e^{-s}ds = \frac{1}{(p-1)!}\int_0^{\alpha} s^{p-q}e^{-s}ds,$$

care se mai scrie, utilizîndu-se relația (4),

$$e^{-\alpha}\sum_{i=o}^{p-1}\frac{\alpha^i}{i!} = e^{-n\alpha}\sum_{i=o}^{p-q-1}\frac{(n\alpha)^{i-1}}{i!} \tag{24}$$

și se vede că această rădăcină α_1 este independentă de timpul T_0 și de capacitatea V a tancurilor instalației cu p vase: ea depinde numai de numerele p și q. Debitul a_1 corespunzător pentru care $K_p = K_{p-q}$ se obține din relația

$$a_1 = \frac{V\alpha_1}{T_0}$$

și el este destul de mare pentru instalațiile cu un număr mic de tancuri, *dar conduce la cantități insuficient cianurate K_p mult prea mari*. Pentru a vedea acest lucru, vom lua din nou instalațiile cu 1—4 tancuri și vom determina rădăcinile α_1 corespunzătoare precum și debitele a_1 respective. În aceste cazuri însă, va trebui să ținem seamă și de valorile expresiilor K_p și K_{p-q}, vecine valorilor particulare critice pentru care $a = a_1$, *valori pe care le vom nota cu* K_p^0 și K_{p-q}^0 ($K_p^0 = K_{p-q}^0$).

În lucrarea [1] am arătat că, o dată fixată cantitatea K_p de minereu insuficient cianurat, debitul a nu poate depăși o anumită valoare critică a_p^0 ce se exprimă prin relația

$$a_p^0 = \frac{V}{T_0}\theta_p,$$

în funcție de V, T_0 și de rădăcina θ_p a ecuației transcendente

$$K_p = 1 - e^{-\alpha}\sum_{i=0}^{p-1}\frac{\alpha^i}{i!}, \tag{25}$$

ecuație care de altfel se poate obține făcînd în relația (2′) pe T infinit. Se vede din această ecuație că rădăcina θ_p nu depinde decît de K_p și de numărul p al tancurilor instalației.

Acestea fiind reamintite, să observăm că vom putea compara două instalații pentru a, variind în jurul valorii a_1 dacă valorile critice a_p^0 și a_{p-q}^0 ale debitului sînt mai mari decît a_1 la ambele instalații, adică dacă cele două rădăcini θ_p și θ_{p-q} sînt mai mari decît α_1, respectiv $n\alpha_1$,

$$\theta_p > \alpha_1, \quad \theta_{p-q} > n\alpha_1. \tag{26}$$

Cazul I. Două aplicații numerice ne vor lămuri mai bine problema. Să luăm două instalații, respectiv cu un tanc și cu două tancuri ($p = 2$, $q = 1$) ce prelucrează zilnic fiecare cîte 240 m³, adică pentru care $V = 120$ m³, $n = \frac{1}{2}$, $\frac{V}{n} = 240$ m³.

Rădăcina α_1 va fi dată de ecuația (13) pentru $n = \frac{1}{2}$,

$$e^{\frac{\alpha}{2}} = 1 + \alpha \tag{27}$$

a cărei rezolvare dă rădăcina aproximativă $\alpha_1 = 2{,}514$ şi debitul a_1 corespunzător ($a_1 = 12{,}5$ m³/oră).

În aceste condiţii, rădăcinile critice θ_2 şi θ_1 trebuie alese conform condiţiilor (26),

$$\theta_2 > \frac{T_0}{V} a_1 = \alpha_1 = 2{,}5, \qquad \theta_1 > \frac{T_0 a_1}{\frac{V}{n}} = n\alpha_1 = 1{,}25$$

şi cum ele verifică ecuaţiile (25) corespunzătoare.

$$K_2^0 = 1 - e^{-\theta_2}(1 + \theta_2), \quad K_1^0 = 1 - e^{-\theta_1},$$

unde K_2^0 şi K_1^0 sînt valorile respective ale lui K_p şi K_{p-q}, dacă se înlocuiesc θ_2 şi θ_1 respectiv prin α_1 şi $n\alpha_1$, trebuie să se obţină inegalităţile

$$K_2^0 > 1 - e^{-2{,}5}(1 + 2{,}5) = 0{,}712, \quad K_1^0 > 1 - e^{-1{,}25} = 0{,}7125\ ^*).$$

Dacă debitul a este mai mare decît a_1 şi creşte tinzînd către cel mai mic dintre debitele critice alese a_2^0 şi a_1^0 (ce corespund lui θ_2 şi θ_1), expresiile K_p şi K_{p-q} cresc şi ele, aşa că cele două instalaţii au cantităţi de minereu insuficient cianurat mult prea mari, adică depăşind 71 %. Nu este deci recomandabil a se lua un debit mai mare decît a_1 pentru a nu se obţine cantităţi K_p ori K_{p-q} atît de mari.

Cazul II. $p = 4$, $q = 2$, $n = \frac{1}{2}$. Ecuaţia (24) se scrie.

$$e^{\frac{\alpha}{2}}\left(1 + \frac{\alpha}{4}\right) = 1 + \alpha + \frac{\alpha^2}{4}$$

şi cu metoda lui Newton se obţine rădăcina $\alpha_1 = 4{,}53$. Pentru $V = 60$ m³, $\frac{V}{n} = 120$ m³ şi $T_0 = 24$ de ore, se obţine debitul $a_1 = 11{,}3$ m³/oră. Alegînd atunci rădăcinile $\theta_4 > \alpha_1 = 4{,}53$ şi $\theta_2 > n\alpha_1 = 2{,}26$, şi observînd că ele verifică ecuaţiile

$$K_4^0 = 1 - e^{-\theta_4}\left(1 + \theta_4 + \frac{\theta_4^2}{2} + \frac{\theta_4^3}{6}\right),$$

$$K_2^0 = 1 - e^{-\theta_2}(1 + \theta_2),$$

---

*) Adică, pentru $\theta < \theta_2$ şi $\theta < \theta_1$ avem respectiv

$$1 - e^{-\theta}(1 + \theta) < 1 - e^{-\theta_2}(1 + \theta_2) \text{ şi } 1 - e^{-\theta} < 1 - e^{-\theta_1}$$

inegalităţi care se mai scriu

$$\frac{e^\theta}{\theta} < \frac{e^{\theta_2}}{\theta_2}, \qquad e^\theta > e^\theta.$$

Ultima inegalitate este evidentă pentru $\theta < \theta_1$, iar prima se stabileşte dacă se arată că funcţia $y = \frac{e^x}{x}$ este crescătoare. Or, derivata acestei funcţii fiind $y' = \frac{e^x}{x^2}(x-1)$, pentru $x > 1$ avem $y' > 0$, aşa că funcţia y este crescătoare în jurul valorii $x = \alpha_2 = 2{,}5$.

dacă se înlocuiesc în membrii doi aceste rădăcini respectiv prin α_1 și $n\alpha_1$, trebuie să se obțină inegalitățile

$$K_4^0 > 1 - \frac{31,78}{92,76} = 0,658, \qquad K_2^0 > 0,66. \quad *)$$

Și în acest caz cantitățile insuficient cianurate sînt prea mari pentru a se căuta depășirea lui a_1.

Cazul general. Pentru p oarecare și q inferior lui p dar pozitiv, ecuația (24) admite o singură rădăcină pozitivă α_1 pentru care constantele K_p și K_{p-q} devin egale. Compararea acestor două instalații se va putea face alegînd rădăcinile critice θ_p și θ_{p-q}. soluțiile ecuațiilor

$$\begin{aligned} 1 - K_p^0 &= e^{-\theta_p} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\theta_p^i}{i!} \\ 1 - K_{p-q}^0 &= e^{-\theta_{p-q}} \sum_{i=0}^{p-q-1} \frac{\theta_{p-q}^i}{i!} \end{aligned} \tag{28}$$

în așa fel încît să avem $\theta_p > \alpha_1$, $\theta_{p-q} > n\alpha_1$. Înlocuind aceste rădăcini în relațiile (28) respectiv prin α_1 și $n\alpha_1$, ar trebui să găsim inegalitățile

$$\begin{aligned} K_p &> 1 - e^{-\alpha_1} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\alpha^i}{i!} = K_p^1, \\ K_{p-q}^0 &> 1 - e^{-n\alpha_1} \sum_{i=0}^{p-q-1} \frac{(n\alpha_1)^i}{i!} = K_{p-q}^1, \end{aligned} \tag{29}$$

K_p^1 și K_{p-q}^1 fiind valorile corespunzătoare debitului a_1. Ele sînt însă justificate dacă arătăm că funcția

$$y = e^{-x} \sum_{i=0}^{m} \frac{x^i}{i!}$$

este descrescătoare pentru x crescător și pozitiv, oricare ar fi întregul pozitiv m. Această proprietate rezultă imediat dacă se ia derivata

$$y' = -e^{-x} \cdot \frac{x^m}{m!}$$

astfel că inegalitățile (29) sînt verificate.

Dacă rădăcinii α_1 îi corespunde o valoare $K_p^0 = K_{p-q}^0$ mult prea mare pentru ca instalația să aibă un randament corespunzător, este preferabil să nu se depășească debitul a_1 și să se lucreze cu instalația ce posedă mai multe tancuri.

---

*) A doua inegalitate a fost demonstrată mai sus în Nota precedentă. Pentru prima, observînd că ea se poate scrie

$$e^{-\theta}\left(1 + \theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{6}\right) > e^{-\theta_4}\left(1 + \theta_4 + \frac{\theta_4^2}{2} + \frac{\theta_4^3}{6}\right),$$

dacă funcția

$$y = e^{-x}\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}\right)$$

este descrescătoare pentru x pozitiv, ea este verificată, proprietate evidentă dacă se calculează derivata $y' = -\frac{x^3}{6} e^{-x}$.

7. CONSIDERAŢII FINALE

Studiul matematic făcut şi exemplele numerice alese au pus în evidenţă importanţa alegerii numărului şi volumului tancurilor de cianurare şi influenţa acestor factori asupra cantităţilor de minereu insuficient cianurat, care sînt mai mici cînd volumul total al tancurilor este fracţionat într-un număr mai mare de tancuri cu volum mic. Pe de altă parte a rezultat că depăşirea unui anumit debit — debitul limită dat de rădăcina unei ecuaţii transcendente (25) — se traduce prin eliminarea unei cantităţi mai mare de minereu insuficient cianurat, în cazul instalaţiilor alcătuite dintr-un număr mai mare de tancuri de volum mai mic.

O importanţă deosebită din punct de vedere practic o prezintă determinarea cantităţilor de aur pierdute în minereul insuficient cianurat, care se pot stabili pe baza curbelor de dizolvare caracteristice diferitelor minereuri, problemă asupra căreia vom reveni într-un articol viitor.

К ВОПРОСУ НЕПРЕРЫВНОГО ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ РУД

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе рассматривается вопрос распределения недостаточно цианированных количеств золотоносной руды в зависимости от числа и объема используемых резервуаров. Из математического анализа процесса непрерывного цианирования вытекает следующее.

1. Количество недостаточно цианированной руды меньше, если установки состоят из большего числа малообъемистых резервуаров.

2. Превышение известного предельного выхода α_1, являющегося корнем трансцендентного уравнения (25), ведет к получению недостаточно цианированных количеств руды, возрастающих в том случае, когда речь идет об установках, состоящих из резервуаров меньшего объема.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые растворения золота (m) и потребления цианидов (K) золотых руд.

A = руда с 9 г Au/тонна; B = руда с 13 г Au/тонна; C = руда с 34 г Au/тонна.

Рис. 2. — Главная схема установки для непрерывного цианирования.

A = мельница; B = классификатор; C = цианированный резервуар; D = сгуститель; E = вакуумный фильтр; F = установка для осаждения.

1 = дробленная руда; 2 = размолотая руда; 3 = цианированная руда+золотоносный щелок; 4 = сгущенный материал; 5 = удаление пустой руды (цианированной).

a = богатый золотоносный щелок; b = фильтрованный золотоносный щелок; c = бедный золотоносный щелок; d = циркулирующий золотоносный щелок.

Рис. 3 и 4. — Диаграммы функции $y = F(\alpha)$.

CONTRIBUTION AU PROBLÈME DE LA CYANURATION CONTINUE DES MINERAIS AURIFÈRES

(RÉSUMÉ)

On examine dans ce travail le problème de la répartition des quantités de minerai aurifère insuffisamment cyanuré, en fonction du nombre et du volume des réservoirs utilisés. De l'analyse mathématique du processus de la cyanuration continue, qui est également valable pour d'autres processus hydrométallurgiques concernant la valorification des métaux rares etc., on tire les conclusions suivantes:

1. Les quantités de minerai insuffisamment cyanuré sont moindres dans le cas d'installations comportant un nombre plus élevé de réservoirs à volumes partiaux plus petits.

2. Le fait de dépasser un certain débit-limite a_1, donné par la racine d'une équation transcendante (25), conduit à des quantités de minerai insuffisamment cyanuré, qui sont plus élevées pour les installations à réservoirs de dimensions plus réduites.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes de la dissolution de l'or (m) et de la consommation de cyanure (K) des minerais aurifères.

A = minerai contenant 9 g d'or par tonne; B = minerai contenant 13 g d'or par tonne; C = minerai contenant 34 g d'or par tonne.

Fig. 2. — Schéma principal d'une installation de cyanuration continue.

A = moulin; B = classeur; C = tanks de cyanuration; D = épaississeur; E = filtre à vide; F = installation de précipitation.

1. minerai concassé; 2. minerai broyé; 3. minerai cyanuré + lessive aurifère; 4. matériel épaissi; 5. stérile évacué (minerai cyanuré).

a = lessive richement aurifère; b = lessive aurifère filtrée; c = lessive peu aurifère; d = lessive de circulation.

Fig. 3 et 4. — Diagrammes de la fonction $y = F(\alpha)$.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Bădescu et Gh. Vanci, *Sur la méthode de cyanuration dans l'exploitation de l'or*. Bull. Soc. Pol. Bucarest, 1935, p. 533.
2. J. Dorr a. F. Bosqui, *Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores*. New York, 1950, p. 106.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

REFRACTARITATEA SISTEMULUI SERPENTINĂ-DOLOMITĂ

DE

AL. BRANISKI

1. ISTORIC [1]

Sistemul ternar $MgO\text{-}CaO\text{-}SiO_2$, din care face parte şi sistemul binar serpentină-dolomită, a fost cercetat de către J. B. Fergusson şi H. E. Mervin în 1919 şi modificat în 1927 de către J. W. Greig.

Astăzi ne conducem după diagrama ternară $MgO\ CaO\text{-}SiO_2$ elaborată în 1943 de către E. F. Osborn [2] şi în 1952 de către R. W. Ricker şi E. F. Osborn [3].

Din sistemul ternar $MgO\text{-}CaO\text{-}SiO_2$, au fost studiate pînă în prezent cele trei sisteme binare de bază, care încadrează sistemul ternar, cît şi cîteva sisteme binare speciale. Sistemul binar serpentină-dolomită nu a fost totuşi cercetat pînă în prezent, el rezultînd numai ca o secţiune din diagrama ternară a lui Ricker şi Osborn [3].

De asemenea, nu a fost studiată diagrama refractarităţii sistemului serpentină-dolomită.

2. SCOPUL LUCRĂRII

Întrucît la noi în ţară se găsesc enorme zăcăminte de serpentină ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$) de diferite calităţi şi în general de calitate foarte bună, cît şi zăcăminte foarte importante de dolomită şi cum este unanim recunoscut că stabilizarea dolomitei se face cel mai bine cu ajutorul adaosurilor de serpentină, cum pe de altă parte am obţinut în laborator, în anul 1954, produse refractare forsteritice foarte interesante din serpentină cu adaos de dolomită, care sînt strîns legate de sistemul serpentină-dolomită [5], ne-am propus a studia variaţia refractarităţii produselor ceramice ale sistemului binar serpentină-dolomită, dependent de sistemul ternar $MgO\text{-}CaO\text{-}SiO_2$.

Scopul prezentei lucrări a fost stabilirea diagramelor variaţiei refractarităţii sistemului serpentină-dolomită, cu ajutorul cărora să putem trage concluzii asupra

refractarităţilor diferitelor produse dolomitice şi în special asupra produselor dolomitice stabilizate, atît pe bază de silicat dicalcic, cît şi pe bază de silicat tricalcic şi a întregei game intermediare, stabilizate pe bază de silicat dicalcic şi tricalcic; asupra refractarităţii produselor merwinitice ($MgO.3CaO.2SiO_2$), asupra celui mai potrivit adaos de dolomită la serpentină, pentru obţinerea produselor refractare forsteritice de cea mai bună calitate, din serpentină cu adaos de dolomită, cît şi a altor concluzii interesante în legătură cu sistemul binar serpentină-dolomită, care nu a fost încă studiat în mod special pînă în prezent.

3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

a. *Materii prime folosite.* Ca materii prime naturale au fost folosite o serpentină şi o dolomită indigenă, iar ca materii prime chimic pure: magnezie (Merck-Darmstadt), nisip cuarţos (spălat şi calcinat p. a., Merck-Darmstadt) şi calcar (Dr. Theodor Schuchardt-Goerlitz).

Serpentina naturală indigenă utilizată are următoarea compoziţie chimică:

SiO_2	35,45 %
Fe_2O_3	9,43 %
Al_2O_3	0,48 %
CaO	—
MgO	36,14 %
pierdere de calcinare	18,56 %
Total	100,66 %

Dolomita naturală indigenă utilizată are următoarea compoziţie chimică:

SiO_2	2,18 %
Fe_2O_3	0,67 %
Al_2O_3	0,84 %
CaO	30,10 %
MgO	21,27 %
pierdere la calcinare	45,20 %
Total	100,26 %

Magnezia chimic pură (Merck-Darmstadt) folosită are următoarea compoziţie chimică:

MgO	99,87 %
solubil în apă	0,1 %
insolubil în HCl	0,003 %
pierdere la calcinare	0,2 %
Cl	0,006 %
CaO	0,01 %
Zn	0,01 %
Fe_2O_3	urme

Nisipul cuarţos, spălat şi calcinat, p. a. (Merck-Darmstadt) folosit, are următoarea compoziţie chimică:

SiO_2	99,94 %
Al_2O_3	0,02 %

Fe_2O_3	urme
CaO	urme
MgO	lipsă
alcalii	lipsă
pierdere la calcinare după uscare	0,05 %

Calcarul chimic pur (Dr. Theodor Schuchardt Goerlitz) utilizat, are următoarea compoziţie chimică:

$CaCO_3$	99,83 %
SiO_2	0,04 %
$Al_2O_3 + TiO_2$	0.02 %
Fe_2O_3	urme
MgO	0,11 %
alcalii	urme

aceasta după uscarea pulberii de calcar, timp de 10 ore, la 105 °C.

b. *Metoda de lucru pentru obţinerea maselor ceramice.* Au fost obţinute două feluri de mase ceramice:

1) Mase ceramice colorate, din serpentină şi dolomită naturală, şi

2) Mase ceramice albe, din magnezie, nisip cuarţos şi calcar, toate trei chimic pure, în astfel de proporţii calculate, ca ele să corespundă întocmai unui anumit amestec de serpentină pură ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$) şi dolomită pură ($MgCO_3.CaCO_3$).

Atît serpentina şi dolomita naturală, cît şi magnezia, nisipul cuarţos şi calcarul, toate trei chimic pure, au fost în prealabil uscate la 105 °C, iar apoi măcinate fin, astfel ca ele să treacă complet prin sita de 4 900 ochiuri pe cm^2 (granulele maxime 0,088 mm ⌀).

Serpentina şi dolomita naturală, fin măcinate, cît şi magnezia, nisipul cuarţos şi calcarul, chimic pure, au fost intim amestecate în proporţiile arătate în tablourile nr. 1 şi 2, iar amestecurile au fost perfect omogenizate.

Datorită proprietăţilor liante ale serpentinei şi dolomitei naturale, cît şi ale magneziei chimic pure, toate amestecurile, atît cele din materii prime naturale, cît şi cele din materii prime artificiale chimic pure, s-au putut fasona fără liant, prin simplă adăugare de apă şi presare.

După uscare, probele cilindrice (30 mm ⌀ şi 40 mm înălţime) presate, au fost arse în cuptoare cu gaz metan, probele din serpentină şi dolomită naturală, inclusiv probele din materii prime artificiale, chimic pure, corespunzătoare adaosurilor de 35—60 % dolomită pură, la 1 450 °C, iar celelalte probe din materii prime artificiale chimic pure, corespunzătoare adaosurilor de 0—34 % şi 62—100 % dolomită pură la 1 600 °C.

Temperaturile maxime au fost atinse după 48 de ore de preîncălzire şi încălzire intensă, după care a urmat menţinerea temperaturii maxime timp de 4 ore şi răcirea treptată alte 20 de ore. În total arderea probelor şi răcirea cuptorului au durat cîte 72 de ore.

c. *Aspectul şi absorbţia pentru apă a maselor ceramice.* După ardere, toate probele obţinute din materii prime artificiale, chimic pure, sînt de culoare albă impecabilă.

De asemenea, după ardere, probele obţinute din serpentină şi dolomită naturală prezintă următoarele aspecte exterioare:

— Probele cu 0—64 % dolomită şi restul serpentină au o culoare cafenie la suprafaţă şi cenuşie în spărtură, din cauza oxizilor de fier.

— Proba cu 66,7 % dolomită, cu mult merwinit după ardere, faţă de aproximativ o treime periclaz, s-a dezagregat, transformîndu-se într-o pulbere cafenie deschisă.

— Probele cu 70—80 % dolomită au o culoare cafenie la suprafaţă şi cafenie deschisă în spărtură.

Absorbţia pentru apă este în general foarte mică la probele din materii prime naturale şi ceva mai mare, pînă la dublu, la probele din materii prime artificiale, chimic pure. Absorbţie aproape nulă are proba cu 72,7 % dolomită, corespunzătoare dolomitei stabilizate pe bază de silicat dicalcic.

Absorbţii sub 1 % au probele cu peste 50 % dolomită, iar absorbţie între 1 şi 3 % probele cu 3—50 % dolomită.

— Proba din serpentină naturală fără ados de dolomită are o absorbţie pentru apă maximă de 5,52 %.

d. *Determinarea refractarităţii maselor ceramice.* Determinarea refractarităţii maselor ceramice s-a făcut într-un aparat special, compus dintr-un cuptor cu gaz metan şi oxigen, cu probele în mişcare de rotaţie în timpul determinării refractarităţii.

Avantajul acestui aparat faţă de cel obişnuit electric, cu diametrul tubului de ardere foarte mic, este că el poate permite determinarea simultană (deci comparativă) a 6—10 probe, o dată cu 8—4 conuri etalon.

Rezultatele determinărilor (rezultatul unei singure determinări sau media a două determinări succesive) sînt redate în tablourile nr. 1 şi 2.

În tabloul nr. 1 sînt redate refractarităţile maselor ceramice obţinute din amestecuri de serpentină naturală cu dolomită naturală.

În tabloul nr. 2 sînt redate refractarităţile maselor ceramice obţinute din amestecuri de magnezie, nisip cuarţos şi calcar, toate trei chimic pure, corespunzătoare anumitor amestecuri de serpentină pură şi dolomită pură, indicate ca atare.

4. DIAGRAMELE REFRACTARITĂŢILOR SISTEMULUI SERPENTINĂ-DOLOMITĂ

a. *Diagrama refractarităţii sistemului serpentină naturală-dolomită naturală.* Serpentina naturală fără nici un adaos de dolomită naturală are refractaritatea 1 760°C (CS.34/35).

Refractaritatea amestecurilor de serpentină şi dolomită scade mai întîi cu 20 °C (amestecul cu adaosul de 3,07 % dolomită), pentru a creşte apoi pînă la maximum de 1 825 °C (amestecul cu adaosul de 25 % dolomită).

După acest prim maximum refractaritatea scade rapid şi uniform, pentru a atinge minimul absolut al diagramei de 1 520 °C (amestecul cu adaosul de 40 % dolomită).

De acum încolo refractaritatea amestecurilor creşte continuu, creşterea nefiind însă uniformă. La început creşterea refractarităţii este aproape uniformă şi mai puţin pronunţată, pînă la 1 630 °C (amestecul cu adaosul de 54 % dolomită). Apoi urmează creşterea cea mai rapidă a refractarităţii pînă la 1 730 °C (amestecul cu adaosul de 60 % dolomită). De acum în colo, creşterea refractarităţii este din nou ceva mai puţin pronunţată pînă la 1 880 °C (amestecul cu adaosul de 69 % dolomită), iar de aici uniformă şi mai puţin pronunţată pînă la 2 040 °C (amestecul cu adaosul de 80 % dolomită) şi bineînţeles pînă la ceva sub 2 300 °C, pentru dolomita naturală fără adaos de serpentină, pentru care nu s-a mai putut determina refracta-

Tabloul nr. 1

Felul produsului	Compoziția maselor ceramice		Refractaritatea		Observații	Ordinea numerică a determinărilor
	% dolomită naturală	% serpentină naturală	°C	Con Seger		
Refractare forsteritice calitatea a II-a	0	100	1 760	34/35		1 și 49
	1,5	98,5	1 750	34		7
	3,07	96,93	1 740	33/34	primul minimum	2 și 50
	5	95	1 750	34		3 și 51
	7	93	1 760	34/35		4
	9	91	1 770	35		5 și 17
	13	87	1 790	36		8 și 18
Refractare forsteritice calitatea I	15	85	1 800			6 și 52
	20	80	1 815			13 și 53
	25	75	1 825	37	primul maximum	14 și 54
	30	70	1 790	36		15
Refractare forsteritice calitatea a II-a	32	68	1 760	34/35		9
	34	66	1 710	32		10 și 46
	35	65	1 680	30/31		25 și 47
	36	64	1 650	29		26 și 45
	38	62	1 580	26		19 și 55
Produse electrotehnice nerefractare	40	60	1 520	19	minimum absolut (al 2-lea minimum)	20 și 56
	41	59	1 530	20		21 și 57
	43	57	1 545			22 și 58
	45	55	1 560	20/26		23 și 59
	47	53	1 580	26		24 și 60
	50	50	1 600			27 și 66
	51	49	1 610	27		28
	54	46	1 630	28		48
	55	45	1 650	29		29 și 67
	57,1	42,9	1 670	30		30 și 68
	58	42	1 690	31		43
	59	41	1 710	32		44 și 69
	60	40	1 730	33		11 și 70
Refractare merwinitice	62	38	1 770	35		12
	64	36	1 810	36/37		16
	66	34	1 840	37/38		31
	66,7	33,3	1 850	38		32 și 61
	68	32	1 870	38/39		33
Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic	69	31	1 880	39		42
	70	30	1 900	39/40		34
	72,7	27,3	1 920	40		35 și 62
	74	26	1 940	40/41		36
	75	25	1 960	41		37 și 63
	76	24	1 980	41/42		38
	76,9	23,1	1 990			39 și 64
Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic	79	21	2 020	peste 42		40
	80	20	2 040	peste 42		41 și 65
Refractare dolomitice nestabilizate	100	0	—	—	max. absolut	—

Tabloul nr. 2

Felul produsului	Compoziția maselor ceramice		Refractaritatea		Observații	Ordinea numerică a determinărilor
	% dolomită pură	% serpentină pură	°C	Con Seger		
Refractare forsteritice calitatea a II-a	0	100	1 770	35		1 și 19
	1,5	98,5	1 760	34/35		20
	3,07	96,93	1 750	34	primul minimum	2 și 21
	4	96	1 755			22
	5	95	1 760	34/35		3 și 23
	7,7	92,3	1 770	35		4 și 24
	10	90	1 780	35/36		5 și 26
Refractare forsteritice calitatea I	15	85	1 805	36/37		6 și 26
	20	80	1 825	37	primul maximum	27 și 36
	25	75	1 835	37/38		28 și 37
	30	70	1 805	36/37		29 și 51
Refractare forsteritice calitatea a II-a	32	68	1 770	35		7
	34	66	1 720	32/33		49
	35	65	1 690	31		18 și 60
	36,5	63,5	1 650	29		17
	38	62	1 595	26/27		12
Produse electrotehnice nerefractare	40	60	1 530	20	minimum absolut (al 2-lea minimum)	8 și 52
	43	57	1 555	20/26		9 și 53
	46	54	1 580	26		10 și 54
	49	51	1 610	27		11 și 55
	52	48	1 630	28		13 și 56
	55	45	1 670	30		14 și 57
	57,1	42,9	1 690	31		15 și 58
	58	42	1 700	31/32		16 și 59
	60	40	1 730	33		50
Refractare merwinitice	62	38	1 770	35		49
	64	36	1 810	36/37		38
	65	35	1 825	37		39
	66,7	33,3	1 850	38		30 și 44
	68	32	1 870	38/39		40 și 47
Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic	70	30	1 900	39/40		45
	72,7	27,3	1 940	40/41		31 și 41
	74	26	1 960	41		32 și 42
	76,9	23,1	2 000	42		33 și 46
	78	22	2 020	peste 42		48
Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic	80	20	2 050	peste 42		34 și 43
Refractare dolomitice nestabilizate	82,3	17,7	2 090	mult peste 42	maximum absolut	35
	100	0	—	—		—

ritatea cu aparatul nostru, care face parte din categoria aparatelor obișnuite pentru determinarea refractarității (fig. 1).

b. *Diagrama refractarității maselor ceramice obținute din magnezie, silice și calcar pur, corespunzătoare sistemului serpentină pură* ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$) - *dolomită pură* ($MgCO_3.CaCO_3$).

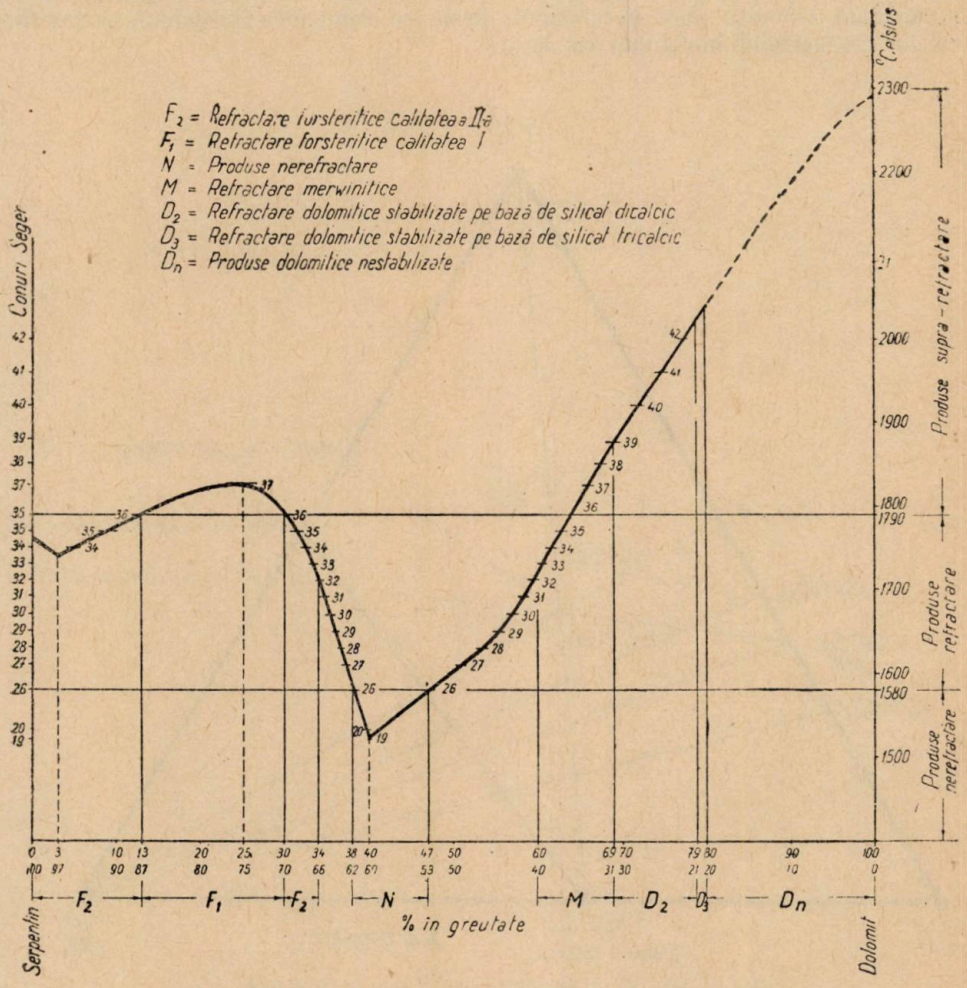

F2 = Refractare forsteritice calitatea a II-a
F1 = Refractare forsteritice calitatea I
N = Produse nerefractare
M = Refractare merwinitice
D2 = Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic
D3 = Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic
Dn = Produse dolomitice nestabilizate
Conuri Seger
°Celsius
Produse supra-refractare
Produse refractare
Produse nerefractare
F2 F1 F2 N M D2 D3 Dn
% in greutate
Serpentin
Dolomit

Fig. 1. — Diagrama refractarității sistemului serpentină naturală-dolomită naturală.

Diagrama binară serpentină pură calcinată ($3MgO.2SiO_2$)-dolomită pură calcinată (MgO.CaO), face parte din diagrama ternară MgO - CaO - SiO_2, studiată de J. B. Fergusson, H. E. Merwin, J. W. Greig, E. F. Osborn și alții, redată sub o formă simplificată și adaptată studiului nostru în figura 2.

În această diagramă ternară MgO-CaO-SiO_2 diagrama binară serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată reprezintă linia de legătură dintre punctul

MgO.CaO (dolomit pur calcinat) de pe latura CaO-MgO și punctul $3MgO.2SiO_2$ (serpentin pur calcinat) de pe latura SiO_2-MgO.

Noi nu am cercetat diagrama refractarității sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată, ci diagrama refractarității maselor ceramice obținute din MgO, SiO_2 și $CaCO_3$ pure, corespunzătoare sistemului serpentină pură necalcinată-dolomită pură necalcinată, deoarece componenții calcinați ai amestecurilor sînt nestabili în contact cu aerul.

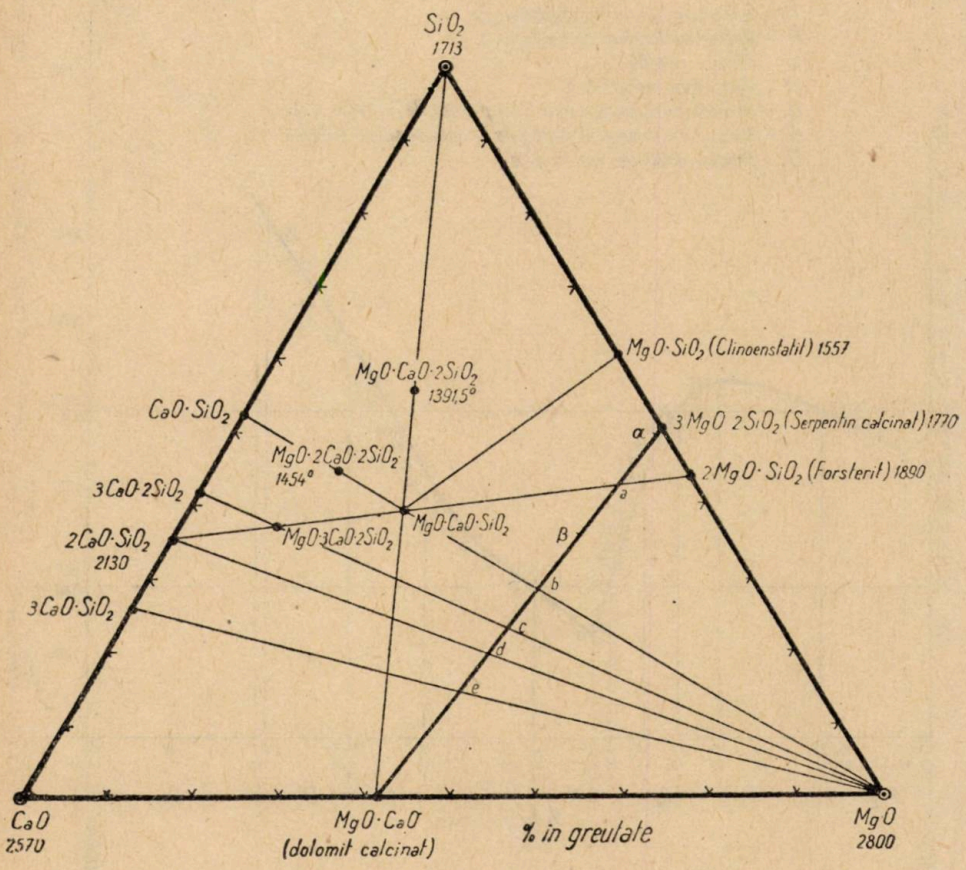


Fig. 2. — Diagrama ternară MgO-CaO-SiO_2.

Diagrama refractarității sistemului studiat de noi este redată în figura 3.

Această diagramă binară reprezintă refractaritățile diferitelor mase ceramice corespunzătoare unor amestecuri ideale de serpentină pură necalcinată și dolomită pură necalcinată.

Produsul ceramic rezultat după ardere și corespunzător serpentinei pure fără adaos de dolomită pură este constituit dintr-un mol forsterită ($2MgO.SiO_2$) și un mol clinoenstatită ($MgO.SiO_2$) sau după greutate din: 58,38 % forsterită și 41,62 % clinoenstatită.

Refractaritatea produselor corespunzătoare amestecurilor de serpentină pură și dolomită pură scade mai întîi cu 20 °C, pentru a crește apoi pînă la un maximum de 1 835 °C.

Produsul ceramic obținut din 75 % serpentină cu 25 % dolomită sau 2 moli serpentină și 1 mol dolomită, constituit, după ardere, din 3 moli forsterită plus

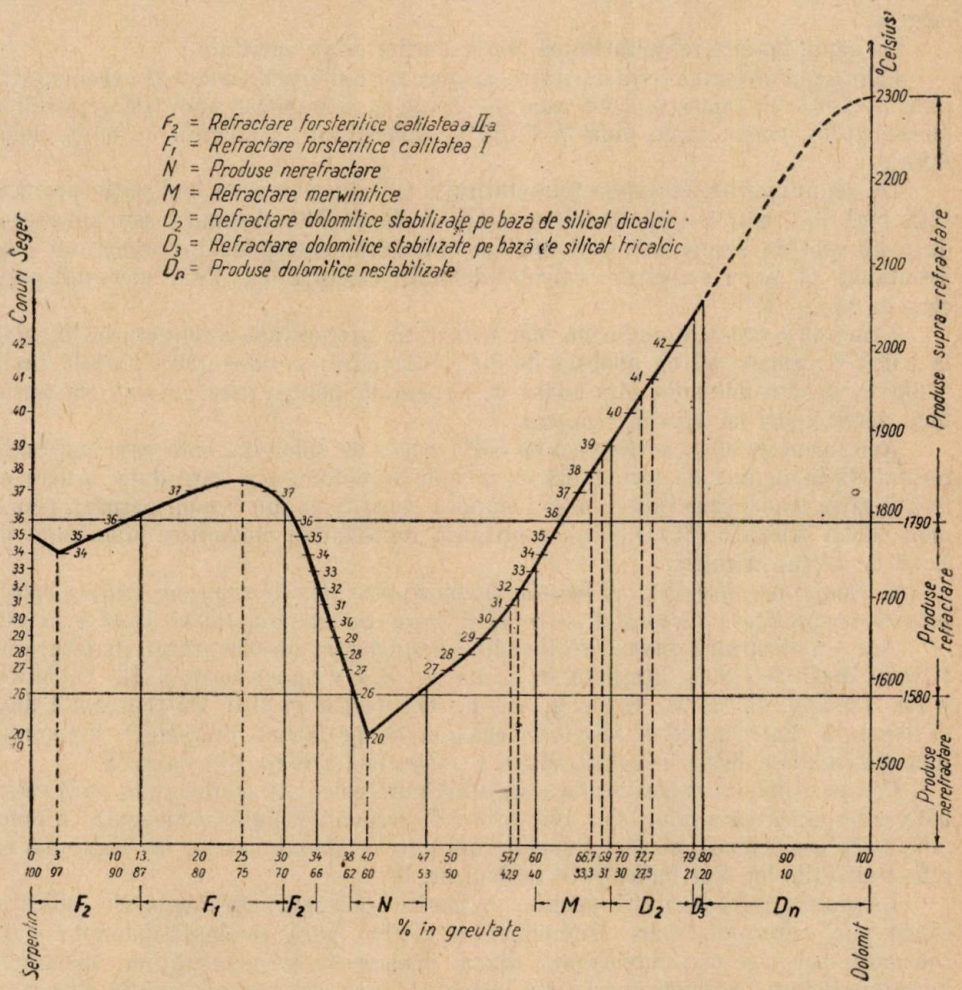

F2 = Refractare forsteritice calitatea a II-a
F1 = Refractare forsteritice calitatea I
N = Produse nerefractare
M = Refractare merwinitice
D2 = Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic
D3 = Refractare dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic
Dn = Produse dolomitice nestabilizate
Conuri Seger
°Celsius
Produse supra-refractare
Produse refractare
Produse nerefractare
F2 F1 F2 N M D2 D3 Dn
% in greutate
Serpentin
Dolomit

Fig. 3. — Diagrama refractarității maselor ceramice obținute din magnezie, silice și calcar pur, corespunzătoare sistemului serpentină pură ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$)-dolomită pură ($MgCO_3.\ CaCO_3$).

1 mol monticelită sau după greutate din 72,9 % forsterită și 27,09 % monticelită, este din întregul sistem binar serpentină-dolomită produsul cu maximum de forsterită și în consecință cu un maximum de refractaritate, de 1 835 °C (C.S.37/38). El corespunde punctului *a* de întretăiere al liniei serpentin calcinat-dolomit calcinat cu linia monticelit-forsterit din figura 2.

După acest prim maxim, refractaritatea scade rapid și uniform pentru a atinge un minimum absolut sau al doilea minimum al diagramei, de 1 530 °C. Acest minimum absolut corespunde amestecului de 1 mol serpentină pură și 1 mol dolomită pură, iar după ardere, unei mase ceramice constituite din cîte 1 mol de monticelită, forsterită și periclaz sau 46,36 % monticelită, 41,69 % forsterită și 11,95 % periclaz (MgO).

De acum înainte refractaritatea amestecurilor crește continuu.

La început creșterea refractarității este aproape uniformă și mai puțin pronunțată, pînă la 1 630 °C (amestecul cu adaosul de 52 % dolomită). Apoi refractaritatea amestecurilor crește rapid pînă la 1 730 °C (amestecul cu adaosul de 60 % dolomită).

De acum înainte, creșterea refractarității este din nou ceva mai puțin pronunțată pînă la 1 850 °C (amestecul cu adaosul de 66,7 % dolomită sau amestecul dintr-un mol de serpentină și 3 moli de dolomită, corespunzător punctului *c* de întretăiere al liniei serpentin calcinat-dolomit calcinat cu linia merwinit-periclaz în figura 2).

Urmează o creștere uniformă, dar mai puțin pronunțată a refractarității, pînă la 2 050 °C (amestecul cu adaosul de 80 % dolomită) și bineînțeles pînă la peste 2 300 °C, pentru dolomita fără adaos de serpentină, pentru care nu s-au mai putut face determinări cu aparatul nostru.

Amestecul de 20 % serpentină cu 80 % adaos de dolomită, care este amestecul format dintr-un mol de serpentină cu 6 moli de dolomită și care după ardere ar trebui să se transforme într-o masă ceramică constituită din 9 moli periclaz plus 2 moli silicat tricalcic ($3CaO.SiO_2$), reprezintă refractarele dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic.

c. *Diagrama refractarității maselor ceramice obținute din magnezie, silice și calcar pur, corespunzătoare sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată*

Această diagramă binară se încadrează după cum am mai arătat, în diagrama ternară $MgO-CaO-SiO_2$, studiată de către J. B. Fergusson și H. E. Merwin, iar apoi de J. W. Greig, E. F. Osborn și alții. Ea reprezintă linia de legătură dintre punctul serpentin calcinat de pe latura SiO_2-MgO și punctul dolomit calcinat de pe linia CaO-MgO a diagramei ternare din figura 2.

Compozițiile amestecurilor de serpentină pură calcinată cu dolomită pură calcinată corespunzătoare diferitelor amestecuri de serpentină pură necalcinată cu dolomită pură necalcinată, au fost calculate din datele tabloului nr. 2, iar împreună cu refractaritățile lor sînt indicate în tabloul nr. 3.

Diagrama refractarității maselor ceramice obținute din magnezie, silice și calcar pur, corespunzătoare sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată este cea mai importantă dintre diagramele refractarităților sistemului serpentin-dolomit studiate în această lucrare, pentru că se încadrează în diagrama ternară $MgO-CaO-SiO_2$. Ea rezultă din datele tabloului nr. 3 și este redată în figura 4.

Produsul ceramic rezultat după ardere și corespunzător serpentinei pure calcinate fără adaos de dolomită pură calcinată, are refractaritatea 1 770°C (C.S. 35) și este constituit din 1 mol forsterită ($2MgO.SiO_2$) și 1 mol clinoenstatită ($MgO.SiO_2$).

Urmărind curba refractarităților în această diagramă de la stînga spre dreapta, vedem că refractaritățile maselor ceramice corespunzătoare amestecurilor de serpentină pură calcinată cu dolomită pură calcinată scad mai întîi cu 20 °C pînă la un prim minimum de 1 750 °C, care corespunde punctului α în diagrama ternară din figura 2 și diagrama binară din figura 4, pentru a crește apoi pînă la un maximum

Tabloul nr. 3

Compoziția amestecurilor		Compoziția calculată a amestecurilor		Refractaritatea		Locul în diagrama ternară (fig. 2) și diagrama binară (fig. 4)	Observații
% dolomită pură necalcinată	% serpentină pură necalcinată	% dolomită pură calcinată	% serpentină pură calcinată	°C	Con Seger		
0	100	0	100	1 770	35		
1,5	98,5	0,9	99,1	1 760	34/35		primul minimum
3,07	96,93	1,87	98,13	1 750	34	α	
4	96	2,4	97,6	1 755			
5	95	3,1	96,9	1 760	34/35		
7,7	92,3	4,8	95,2	1 770	35		
10	90	6,3	93,7	1 780	35/36		
15	85	9,6	90,4	1 805	36/37		
20	80	13,1	86,9	1 825	37		
25	75	16,7	83,3	1 835	37/38	*a*	primul maximum
30	70	20,8	79,2	1 805	36/37		
32	68	22,1	77,9	1 770	35		
34	66	23,6	76,4	1 720	32/33		
35	65	24,4	75,6	1 690	31		
36,5	63,5	25,7	74,3	1 650	29		
38	62	26,9	73,1	1 595	26/27		
40	60	28,6	71,4	1 530	20	β	minimum absolut (al 2-lea minimum)
43	57	31,2	68,8	1 555	20/26		
46	54	33,9	66,1	1 580	26		
49	51	36,6	63,4	1 610	27		
52	48	39,4	60,6	1 630	28		
55	45	42,2	57,6	1 670	30		
57,1	42,9	44,4	55,6	1 690	31	*b*	
58	42	45,4	54,6	1 700	31/32		
60	40	47,4	52,6	1 730	33		
62	38	49,5	50,5	1 770	35		
64	36	51,7	48,3	1 810	36/37		
65	35	52,8	47,2	1 825	37		
66,7	33,3	54,6	45,4	1 850	38	*c*	
68	32	56,1	43,9	1 870	38/39		
70	30	58,4	41,6	1 900	39/40		
72,7	27,3	61,6	38,4	1 940	40/41	*d*	
74	26	63,1	36,9	1 960	41		
76,9	23,1	66,7	33,3	2 000	42		
78	22	68,1	31,9	2 020	peste 42		
80	20	70,6	29,4	2 050	peste 42	*e*	
82,3	17,7	73,7	26,3	2 090	mult peste 42		
100	0	100	0	2 300			maximum absolut

de 1 835 °C, care reprezintă refractarele forsteritice de cea mai bună calitate a sistemului și corespunde punctului *a* în diagrama ternară din figura 2 și diagrama binară din figura 4, respectiv amestecului cu maximum de forsterită.

După acest prim maximum refractaritatea scade rapid și uniform, pentru a atinge minimumul absolut sau al doilea minimum al diagramei, de 1 530 °C. Acest

minimum absolut corespunde punctului β în diagrama ternară din figura 2 și diagrama binară din figura 4. El corespunde de fapt unui amestec de 1 mol serpentină pură calcinată și 1 mol dolomită pură calcinată.

De acum înainte refractaritatea amestecurilor crește continuu.

La început creșterea refractarității este aproape uniformă și mai puțin pronunțată, pînă la 1 630 °C (amestecul cu adaosul de 39,4 % dolomită pură calcinată).

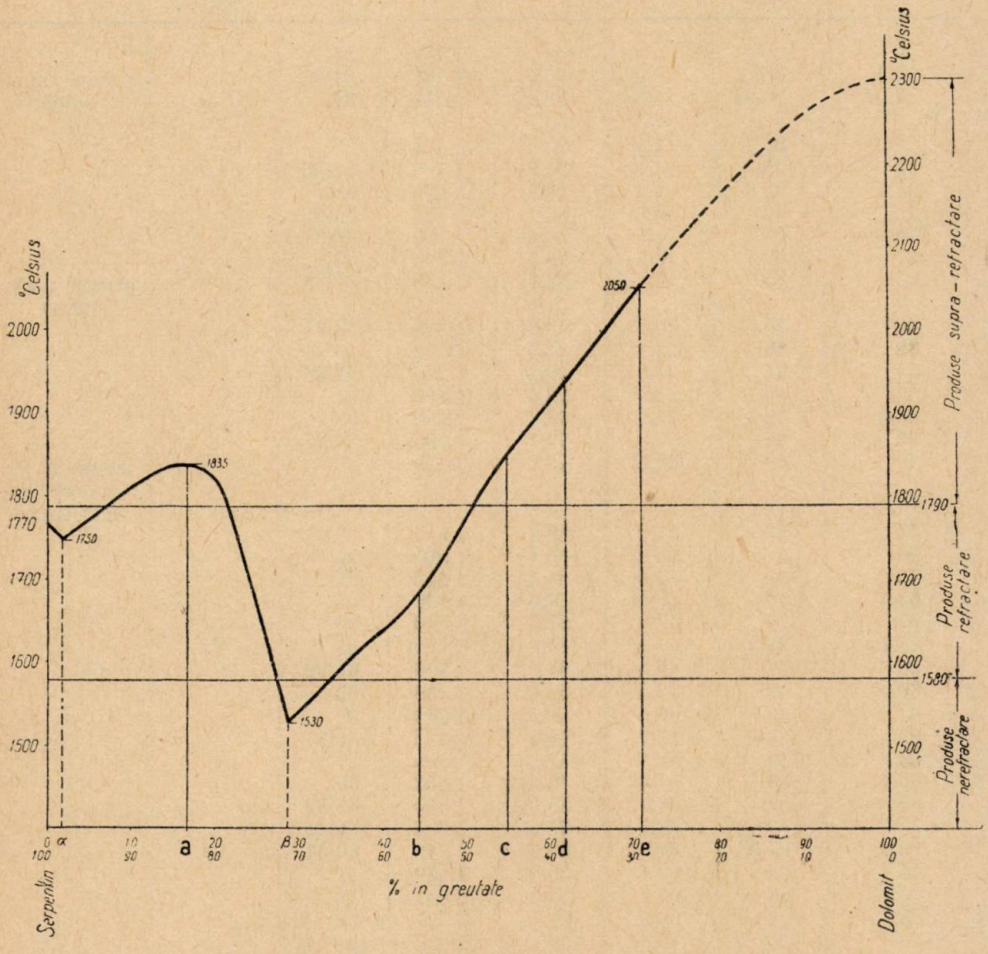


Fig. 4. — Diagrama refractarității maselor ceramice obținute din magnezie, silice și calcar pur, corespunzătoare sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată.

Apoi refractaritatea amestecurilor crește rapid pînă la 1 730 °C (amestecul cu adaosul de 47,4 % dolomită pură calcinată).

De acum înainte creșterea refractarității este din nou ceva mai puțin pronunțată pînă la 1 850 °C (amestecul cu adaosul de 54,6 % dolomită pură calcinată sau amestecul din 1 mol serpentină pură calcinată cu 3 moli dolomită pură calci-

nată, corespunzător punctului *c* de întretăiere al liniei serpentină calcinată-dolomită calcinată cu linia merwinit-periclaz în figura 2 și figura 4).

Urmează apoi o creștere mai puțin pronunțată, dar uniformă a refractarității, pînă la 2 050 °C (amestecul cu adaosul de 70,6 % dolomită pură calcinată) și mai departe probabil pînă la peste 2 300 °C pentru dolomită pură calcinată fără adaos de serpentină pură calcinată.

Amestecul de 29,4 % serpentină pură calcinată cu 70,6 % dolomită pură calcinată, care este amestecul format dintr-un mol de serpentină pură calcinată cu 6 moli dolomită pură calcinată și care după ardere ar trebui să se transforme într-o masă ceramică refractară constituită din 9 moli periclaz plus 2 moli silicat tricalcic ($3CaO.SiO_2$), reprezintă refractarele dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic. El corespunde punctului *e* în diagramele din figurile 2 și 4.

5. REFRACTARELE CUPRINSE ÎN SISTEMUL SERPENTINĂ-DOLOMITĂ

În acest sistem avem o serie de produse refractare și produse nerefractare foarte interesante, pe care le vom indica în ordinea în care ele apar parcurgînd sistemul de la 100 % serpentin spre 100 % dolomit sau diagramele noastre binare de la stînga spre dreapta.

De la 100 % serpentin pînă la amestecul de 87 % serpentin cu 13 % adaos de dolomit, avem o zonă de *refractare forsteritice de calitatea a II-a* (calitate mai inferioară), cu refractarități peste 1 710° C (C S 32) și sub 1 790° C (C S 36).

Avem o a doua zonă similară la amestecurile de 70—66 % serpentin cu 30—34 % adaos de dolomit.

Produsele forsteritice obținute numai din serpentină, fără adaos de dolomită, conțin în cazul ideal, 1 mol de forsterită alături de 1 mol de clinoenstatită, iar în cazul serpentinei și dolomitei naturale (cu impurități) în principal forsterită și clinoenstatită, pe lîngă componenții mineralogiei secundari: ferit de magneziu ($MgO.Fe_2O_3$), spinel ($MgO.Al_2O_3$) și altele.

În cele ce urmează vom indica numai componenții mineralogici principali ai produselor rezultate, componenții mineralogici care iau naștere în cazul amestecurilor de serpentină pură cu dolomită pură, făcînd abstracție, de componenții mineralogici secundari (ferit de magneziu, spinel, ferit de calciu, aluminat de calciu etc.), care iau naștere în cazul amestecurilor de serpentină naturală cu dolomită naturală, din impuritățile acestora (Fe_2O_3, Al_2O_3 etc.).

Produsele din prima zonă de refractare forsteritice calitatea a II-a (0—13 % adaos de dolomită) conțin componenții mineralogici principali: forsterită, clinoenstatită și monticelită, iar produsele din zona a doua de refractare forsteritice calitatea a II-a (amestecuri cu 30—34 % adaos de dolomită) conțin componenții mineralogici principali: forsterită, monticelită și periclaz (MgO).

De la amestecurile de 87 pînă la 70 % serpentin cu 13 pînă la 30 % adaos de dolomită, avem o zonă de *refractare forsteritice de calitatea I* (calitate superioară) aceasta fiind de fapt produse suprarefractare, cu refractarități peste 1 790 °C (C S 36).

Refractaritatea lor este de cel puțin 1 790 °C și cel mult 1 825 °C, respectiv 1 835° C.

De la amestecurile cu 13 la 25 % adaos de dolomită, aceste produse sînt constituite din componenții mineralogici principali: forsterit, monticelit și clinoenstatit, iar de la amestecurile cu 25 la 30 % adaos de dolomită din: forsterit, monticelit și periclaz.

Produsul obținut din amestecul de 75 % serpentină cu 25 % adaos de dolomită, este constituit numai din forsterit și monticelit și anume din 3 moli sau 72,91 % forsterit și 1 mol sau 27,09 % monticelit, conține cantitatea maximă de forsterit din întregul sistem și are refractaritatea maximă dintre toate produsele forsteritice ale sistemului [5].

După a doua zonă de refractare forsteritice calitatea a II-a (amestecuri cu 30—40 % adaos dolomită) urmează de la amestecurile cu 34 la 38 % adaos de dolomită o zonă de produse refractare intermediare, neimportante, constituite din componenții mineralogici principali: forsterit, monticelit și periclaz, cu refractarități scăzute.

De la amestecurile de 62 pînă la 53 % serpentină cu 38 la 47 % adaos de dolomită, avem o zonă de *produse nerefractare* cu foarte interesante caracteristici *electrotehnice*, constituite din componenții mineralogici principali: forsterit, periclaz și foarte mult monticelit.

Refractaritățile lor variază între 1 520 și 1 580 °C, fiind foarte scăzute din cauza conținutului mare de monticelit.

Refractaritatea cea mai scăzută din întreg sistemul, 1 520°C (C S 19) respectiv 1 530 °C (C S 20), o are amestecul de 60 % serpentin cu 40 % dolomit.

Aceste produse nerefractare au proprietăți electrotehnice foarte valoroase și anume sînt foarte bune izolatoare electrice. Ele pot înlocui cu succes scumpele mase ceramice electrotehnice obținute din talc (steatit).

Produsele electroizolatoare obținute din 60 % serpentină naturală cu 40 % dolomită naturală au proprietăți electroizolante importante.

Produsele electroizolatoare corespunzătoare unui amestec de 60 % serpentină pură ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$) cu 40 % dolomită pură ($MgCO_3.CaCO_3$), obținute din magnezie, silice și calcar, toate trei chimic pure, în proporții calculate, au proprietăți electroizolatoare excepționale, mult superioare produselor precedente, din cauza lipsei compușilor cu conținut de oxid de fier.

De la amestecurile de 53 pînă la 40 % serpentin cu 47 pînă la 60 % adaos de dolomit avem o zonă de refractare bazice, care nu prezintă interes, acestea fiind produse cu refractarități foarte scăzute, de 1 580 °C (C S 26) pînă la 1 710 °C (C S 32).

De la amestecurile de 40 pînă la 31 % serpentin cu 60 pînă la 69 % adaos de dolomit avem zona de *refractare merwinitice*, cu refractarități de 1 730 °C (C S 33) pînă la 1 870 °C (C S 38/39), constituite din componenții mineralogici principali: merwinit ($MgO.3CaO.2SiO_2$) și periclaz, alături de monticelit, respectiv silicat dicalcic ($2CaO.SiO_2$).

Merwinitul ($MgO.3CaO.2SiO_2$) din aceste refractare se descompune în anumite condiții de răcire, dînd ca produse de descompunere monticelit și silicat dicalcic: $MgO.3CaO.2SiO_2 \rightarrow MgO.CaO.SiO_2 + 2CaO.SiO_2$.

Silicatul dicalcic, prin inversiune din forma β în forma γ, cu schimbare bruscă (mărite cu aproximativ 10 %) de volum, transformă refractarul merwinitic într-o pulbere brună, respectiv albă (în cazul produselor merwinitice pure).

Produsele refractare merwinitice nu sînt deci utilizabile ca atare, decît dacă merwinitul conținut a fost în prealabil stabilizat, după metodele cunoscute.

De la amestecurile de 31 pînă la 21 % serpentin cu 69 pînă la 79 % adaos de dolomit, avem zona *refractarelor dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic*, cu refractaritățile 1 870 °C (C S 38/39) pînă la 2 020 °C (peste C S 42), constituite din componenții mineralogici principali: silicat dicalcic și periclaz, alături de merwinit, respectiv silicat tricalcic ($3CaO.SiO_2$).

Atît silicatul dicalcic, cît și merwinitul, din aceste foarte interesante refractare, trebuie bineînțeles stabilizați.

La produsele obținute din materii prime naturale, însăși impuritățile acestora stabilizează adesea silicatul dicalcic și cîte o dată și merwinitul format.

Stabilizarea dolomitei poate fi de două feluri: stabilizare combinatorie simplă sau stabilizare combinatorie plus stabilizare imobilizatorie.

Stabilizarea combinatorie simplă a dolomitei are loc atunci cînd se stabilizează oxidul de calciu din dolomita arsă, combinîndu-l chimic cu ajutorul unui stabilizator, care nu conține SiO_2, ci numai: Al_2O_3, Fe_2O_3 etc., produsul rezultat neputînd conține silicat dicalcic.

Stabilizarea combinatorie plus stabilizarea imobilizatorie sau *stabilizarea complexă* a dolomitei are loc atunci cînd se stabilizează oxidul de calciu din dolomita arsă, combinîndu-l mai întîi chimic cu ajutorul unui stabilizator combinator care conține SiO_2 (în cazul nostru serpentina) și care stabilizează oxidul de calciu sub formă de silicat dicalcic, imobilizînd apoi silicatul dicalcic sub forma β, cu ajutorul unui stabilizator imobilizator, cum sînt de exemplu diferiți fosfați, cromiți etc.

Impuritățile serpentinelor naturale și dolomitelor naturale pot juca atît rolul de stabilizator combinator, cît și rolul de stabilizator imobilizator.

De la amestecurile de 21 pînă la 20 % serpentină cu 79 pînă la 80 % adaos de dolomită, avem zona *refractarelor dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic*, cu refractaritățile 2 020 °C pînă la 2 040 °C, constituite din componenții mineralogici principali: silicat tricalcic și periclaz, alături de puțin silicat dicalcic.

De la amestecurile de 20 pînă la 0 % serpentină cu 80 pînă la 100 % dolomită avem ultima zonă caracteristică de produse refractare, zona *refractarelor dolomitice nestabilizate*, cu refractaritățile cele mai mari, de 2 040—2 300 °C.

Această zonă ar trebui de fapt împărțită în două: o zonă de *refractare dolomitice semistabilizate* (incomplet stabilizate, adică stabilizate numai la suprafață, cu calce liberă la interior), constituite din componenții mineralogici principali: silicat tricalcic și periclaz, alături de relativ puțină calce liberă și o zonă de *refractare dolomitice nestabilizate* (propriu-zise), constituite din componenții mineralogici principali: calce liberă și periclaz, alături de ceva silicat tricalcic, cu refractarități maxime, produse refractare hidratabile și carbonatabile și în consecință expuse dezagregării.

Diferitele zone de refractare indicate și cuprinse în sistemul binar serpentină-dolomită, nu sînt de fapt precis demarcate, astfel cum am fost nevoiți a o face în acest studiu.

Ele sînt precis demarcate numai în sistemul serpentină pură-dolomită pură și mult mai puțin precis demarcate în sistemul serpentină naturală-dolomită naturală. Denumirile diferitelor zone de refractare din acest sistem, se potrivesc deci în special părților centrale ale diferitelor zone indicate în acest studiu și mai puțin părților dinspre liniile de demarcație, deoarece, la produsele naturale mai ales, trecerea de la o zonă la alta nu se face brusc, ci treptat, prin diferite zone intermediare de trecere, de care am fost bineînțeles nevoiți a face abstracție în această expunere.

6. CONCLUZII

Din primele două diagrame ale refractarității sistemului serpentină-dolomită (fig. 1 și 3) putem trage următoarele concluzii asupra refractarităților și calităților produselor ceramice cuprinse în acest sistem:

a. *Refractare fără interes practic*

Refractare de calitate inferioară, cu refractarităţile cele mai scăzute (1 580—1 710 °C sau C S 26—32), se obţin din amestecuri de aproximativ 66—62 % serpentină cu adaos de 34—38 % dolomită sau 53—40 % serpentină cu 47 — 60 % dolomită.

b. *Refractare dolomitice (0 — aproximativ 31 % adaos de serpentină)*

Dintre refractarele dolomitice, refractarele dolomitice nestabilizate sînt produsele cele mai refractare.

Urmează refractarele dolomitice stabilizate pe bază de silicat tricalcic şi apoi refractarele dolomitice stabilizate pe bază de silicat dicalcic.

Prin adăugare de serpentină la dolomită, se scade deci refractaritatea produselor rezultate, dar se obţin în schimb, de la un anumit adaos de serpentină în sus, produse care nu se mai dezagregă la aer, din cauza hidratării şi carbonatării calcei libere.

Bioxidul de siliciu şi o parte din oxizii de aluminiu, fier, mangan, crom etc., conţinute în serpentinele naturale se combină mai întîi cu calcea liberă, iar o altă parte (excesivă) din aceşti oxizi metalici imobilizează apoi silicatul dicalcic sub forma β şi stabilizează astfel dolomita arsă.

c. *Refractare merwinitice (aproximativ 60—69 % dolomit cu 40—31 % adaos de serpentină).*

Refractaritatea produselor merwinitice este mai redusă decît aceea a produselor dolomitice nestabilizate şi stabilizate. Refractarele merwinitice sînt încă foarte puţin cunoscute şi se stabilizează în genere mai greu decît refractarele dolomitice. Numai refractarele merwinitice perfect stabilizate şi cu conţinut foarte mare de merwinit ($MgO. 3CaO. 2SiO_2$) vor putea găsi o utilizare economică în practica industrială.

d. *Produse electrotehnice nerefractare (aproximativ 62—53 % serpentin cu 38—47 % adaos de dolomit)*

Acestea sînt singurele produse nerefractare (rezistenţa piroscopică sub 1 580°C) din întreg sistemul serpentin-dolomit.

Ele sînt totuşi produse foarte valoroase, avînd proprietăţi electroizolante foarte pronunţate, putînd înlocui cu succes, în scopuri similare, renumitele produse electrotehnice de steatit.

Produsele nerefractare obţinute din serpentină naturală şi dolomită naturală, de culoare cafenie, din cauza conţinutului mare de oxizi de fier, fiind produse foarte ieftine, pot fi folosite în special ca pavele şi dale de pavaj. Rezistenţa la uzură a acestor produse magneziene întrece cu mult rezistenţa la uzură a celor mai bune dale de pavaj şi pavele de « bazalt artificial », din argile refractare.

e. *Refractare forsteritice (100 —66 % serpentină cu 0—34 % adaos de dolomită)*

Refractarităţi mărite au produsele forsteritice obţinute din 87—70 % serpentină cu 13—30 % adaos de dolomită, care constituie în acest sistem refractarele forsteritice de prima calitate.

Cel mai indicat adaos de dolomită la serpentină, pentru obţinerea produselor forsteritice cu maximum de forsterită şi cea mai mare refractaritate, este adaosul de 25 % dolomită la 75 % serpentină.

Diagrama refractarității sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată din figura 4, a fost dedusă prin calcul din diagrama refractarității sistemului serpentină pură necalcinată-dolomită pură necalcinată din figura 3, pe baza datelor experimentale din tabloul nr. 2.

Ea se încadrează în diagrama ternară MgO-CaO-SiO_2, din figura 2.

Cu ajutorul ei se pot lămuri o serie întreagă de probleme în legătură cu refractaritatea produselor merwinitice, a produselor dolomitice nestabilizate și stabilizate prin adăugare de serpentină, a produselor forsteritice obținute din serpentină cu adaos de dolomită și a altor noi produse ceramice speciale.

Ea ne arată, ca și celelalte două diagrame binare din figura 1 și figura 3, care este efectul asupra refractarității în cazul adaosurilor crescînde de dolomită la serpentină, respectiv în cazul adaosurilor crescînde de serpentină la dolomită, după ardere la temperaturi înalte de peste 1 450°C.

Din diagrama refractarității sistemului serpentină pură calcinată-dolomită pură calcinată (fig. 4) rezultă că există un minimum absolut de refractaritate pentru amestecul β, de 71,4 % serpentină pură calcinată plus 28,6 % dolomită pură calcinată, corespunzător amestecului de aproximativ 47,8 % MgO + 35,6 % SiO_2 + 16,6 % CaO în diagrama ternară MgO-CaO-SiO_2 (fig. 2).

Subliniem faptul că acestui minimum de refractaritate nu îi corespunde un minimum pe suprafața lichidus în diagrama ternară MgO-CaO-SiO_2, stabilită în anul 1952 de către R. W. Ricker și E. F. Osborn [3]. Este totuși absolut cert că acest minimum de refractaritate există pentru amestecul indicat mai sus.

În studiul său asupra fabricării și utilizării refractarelor dolomitice, apărut în 1930, F. Hartmann [4] publică printre altele și « diagrama punctelor de topire » (?) a sistemului binar dolomită calcinată (CaO. MgO)-silice (SiO_2).

Această diagramă binară nu corespunde diagramei rezultate din secționarea respectivă a suprafețelor lichidus ale sistemului MgO-CaO-SiO_2, stabilite de R. W. Ricker și E. F. Osborn [3].

La amestecurile de 100—60 % dolomită calcinată cu 0—40 % silice și 40—10 % dolomită calcinată cu 60—90 % silice « punctele de topire » după diagrama binară a cercetătorului german Hartmann sînt simțitor mai scăzute decît punctele curbei lichidus ce rezultă din izotermele diagramei ternare a cercetătorilor americani Ricker și Osborn. Nepotrivirea este într-adevăr destul de mare.

ОГНЕУПОРНОСТЬ СИСТЕМЫ СЕРПЕНТИН-ДОЛОМИТ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе исследуется изменение огнеупорности 80 различных керамических продуктов, являющихся результатом обжига при 1450°, соответственно 1600°, смесей серпентина с доломитом, начиная от смеси со 100% серпентина, продолжая смесями, в которых пропорция доломита постепенно возрастает, и кончая смесями, содержащими 100% доломита.

Из этих 80 керамических масс, 37 соответствуют смесям чистого серпентина ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) с чистым доломитом ($MgCO_3.\ CaCO_3$) будучи получены смешением химически чистых сырьевых материалов (окиси магния, кварцевого песка и углекислого кальция). Остальные 43 керамические массы являются результатом смешения в различных пропорциях естественного серпентина с естественным доломитом.

Для лучшей сравнимости огнеупорность этих керамических масс каждый раз определялась на 6—10 пробах и одновременно на 8—4 стандартных конусах.

На основании полученных экспериментальных результатов, были построены 2 диаграммы огнеупорности системы серпентин-доломит. Первая диаграмма соответствует системе природный серпентин — природный доломит (частный случай, взятый в качестве примера), а вторая — системе чистый некальцинированный серпентин — чистый некальцинированный доломит (общий случай). Из последней диаграммы была выведена расчетным путем диаграмма огнеупорности системы чистый кальцинированный серпентин — чистый кальцинированный доломит (общий случай, принадлежащий к тройной системе $MgO - CaO - SiO_2$).

Из установленных таким образом трех диаграмм можно было вывести любопытные заключения относительно огнеупорности и качества следующих керамических продуктов, включенных в систему серпентин-доломит: форстеритовых огнеупоров, неогнеупорных (электроизоляционных) продуктов, мервинитовых огнеупоров, доломитовых огнеупоров, стабилизованных на основе двукальциевого и трехкальциевого силикатов, и доломитовых полустабилизованных и нестабилизованных огнеупоров.

Минимуму огнеупорности системы серпентин-доломит не соответствует минимум на кривой ликвидуса тройной диаграммы $MgO - CaO - SiO_2$, установленной Рикером и Осборном [3]. Обращается внимание на несоответствие кривой «точек плавления», установленной Гартманом [4] системы «кальцинированный доломит — кремнезем», соответствующей кривой, происходящей от разделения площадей ликвидуса тройной диаграммы $MgO - CaO - SiO_2$, установленной Рикером и Осборном [3].

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма огнеупорности системы природный серпентин — природный доломит.

Рис. 2. — Тройная диаграмма $MgO - CaO - SiO_2$.

Рис. 3. — Диаграмма огнеупорности керамических масс, полученных из окиси магния, кремнезема и чистого известняка, соответствующая системе чистый серпентин ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) — чистый доломит ($MgCO_3.\ CaCO_3$).

Рис. 4. — Диаграмма огнеупорности керамических масс, полученных из магнезии, кремнезема и чистого известняка, соответствующая системе чистый кальцинированный серпентин — чистый кальцинированный доломит.

LA RÉFRACTAIRITÉ DU SYSTÈME SERPENTINE-DOLOMIE

(RÉSUMÉ)

On étudie, dans ce travail, la variation de la réfractairité d'un nombre de 80 produits céramiques divers, résultés par cuisson à 1 450° ou 1 600°C, de mélanges de serpentine et de dolomie; on commence par 100 % de serpentine et l'on continue avec des mélanges dans lesquels la proportion de dolomie va croissant graduellement pour atteindre 100 % de dolomie.

De ces 80 masses céramiques, 37 correspondent à des mélanges de serpentine pure ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) avec de la dolomie pure ($MgCO_3.\ CaCO_3$), obtenus

par mélange de matières chimiquement pures (magnésie, sable quartzeux et carbonate de calcium). Les 43 autres masses céramiques résultent de mélanges dans des proportions variées d'une serpentine et d'une dolomie naturelles.

La réfractairité de ces masses céramiques a été déterminée, chaque fois, pour une meilleure comparaison, pour 6 à 10 éprouvettes et 8 à 4 montres de Seger en même temps.

En vertu des résultats expérimentaux obtenus, on a tracé deux diagrammes de réfractairité du système serpentine - dolomie. Le premier correspond au système serpentine naturelle-dolomie naturelle (cas spécial, pris pour exemple) et le second, au système serpentine pure non calcinée-dolomie pure non calcinée (cas général). Du dernier diagramme, on a déduit par calcul le diagramme de réfractairité du système serpentine pure calcinée-dolomie pure calcinée (cas général, faisant partie du système ternaire $MgO - CaO - SiO_2$).

Des trois diagrammes établis, on peut tirer des conclusions intéressantes sur la réfractairité et les qualités des produits céramiques suivants, compris dans le système serpentine-dolomie: produits réfractaires forstéritiques, produits non réfractaires (isolateurs électriques), réfractaires merwinitiques, réfractaires de dolomie stabilisée, à base de silicate dicalcique et tricalcique et réfractaires de dolomie semi- et non stabilisés.

Au minimum de réfractairité du système serpentine-dolomie ne correspond pas un minimum sur la *surface liquidus* dans le diagramme ternaire $MgO - CaO - SiO_2$, établi par Ricker et Osborn [3]. On attire l'attention sur le manque de concordance entre la courbe des points de fusion du système dolomie calcinée-silice, établie par Hartmann [4], et la courbe correspondante, résultée de la section des *surfaces liquidus* du diagramme ternaire $MgO - CaO - SiO_2$, établi par Ricker et Osborn [3].

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de réfractairité du système serpentine naturelle-dolomie naturelle.

Fig. 2. — Diagramme ternaire $MgO - CaO - SiO_2$.

Fig. 3. — Diagramme de réfractairité des masses céramiques obtenues à partir de magnésie, silice et calcaire pur et correspondant au système serpentine pure ($3MgO.2SiO_2 \cdot 2H_2O$) - dolomie pure ($MgCO_3 . CaCO_3$).

Fig. 4. — Diagramme de réfractairité des masses céramiques obtenues à partir de magnésie, silice et calcaire pur et correspondant au système serpentine pure calcinée-dolomie pure calcinée.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Lebeau, *Les hautes températures et leurs utilisations en chimie.* Paris, 1950, vol. II, p. 945, 979, 1036, 1040, 1044, 1078, 1105, 1106, 1109 și 1126.
2. E. F. Osborn, Journ. Amer. Ceramic. Soc., 1943, nr. 10 și 26, p. 322.
3. R. W. Ricker și E. F. Osborn, Bull. Amer. Ceramic. Soc., 1952, nr. 31, p. 106.
4. F. Hartmann, Ber. D. Ker. Ges. 1930, nr. 11, p. 47.
5. Al. Braniski, Studii și cercetări de chimie, t. III, nr. 1—2, ianuarie-iunie 1955, p. 19.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 1, 1956

METODE DE STUDIU PENTRU MATERIILE PRIME ŞI PRODUSELE METALURGICE

DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE MAGNEZIU DIN FONTELE CU GRAFIT NODULAR PE CALE SPECTROGRAFICĂ

DE

JEANA BUZINCU şi MARIA NICOLAID

BIBLIOTECA MUZEULUI TEHNIC 1848

Continua dezvoltare a tehnicii din ultimii ani a atras după sine necesitatea unor analize rapide şi exacte de control al fabricaţiei. Dintre acestea fac parte şi analizele spectrale de emisie care au luat o mare dezvoltare în ultimii 20 de ani. Analiza spectrală a devenit un factor indispensabil în procesul de control al fabricaţiei în uzinele metalurgice precum şi în institutele de cercetări.

Astfel, la una din secţiile Institutului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a fost necesară elaborarea unei metode de dozare a magneziului în fontele cu grafit nodular, datorită greutăţilor întîmpinate la analizele chimice curente, cerute de una din problemele secţiei. Metodele chimice pentru determinarea magneziului în fontele nodulare sînt complicate, necesită timp lung (cîteva zile) şi nu pot da precizia cerută, datorită conţinutului mic de magneziu (0,02%—0,12%) al acestor fonte.

S-a studiat şi elaborat o metodă de analiză spectrală bazată pe una din metodele curent folosite în analiza spectrală cantitativă.

Principiul metodei de analiză spectrală cantitativă se bazează pe următoarele: un aliaj supus unei descărcări electrice se transformă într-o sursă de lumină, a cărei imagine proiectată pe fanta unui spectrograf este dispersată, traversîndu-l, de prismă, dînd atîtea imagini ale fantei cîte radiaţii simple are sursa de lumină. Totalitatea imaginilor fantei constituie spectrul acestui aliaj.

Dacă se examinează fotografia spectrelor unei serii de aliaje conţinînd proporţii variabile din metalele componente, se observă că înnegrirea liniilor spectrale ale unui element este cu atît mai intensă cu cît proporţia lui în aliajul considerat este mai mare. Acest fapt stă la baza analizei spectrale.

Analiza spectrală modernă foloseşte însă raportul intensităţilor a două linii spectrale (pereche de linii analitice) aparţinînd una metalului de bază, şi cealaltă elementului de cercetat. În condiţii identice de lucru logaritmul acestui raport este proporţional cu logaritmul concentraţiei relative a celor două elemente.

Relaţia dintre raportul intensităţilor şi concentraţia C poate fi exprimată prin:

$$\log \frac{I_1}{I_2} = b \log C + a, \qquad (1)$$

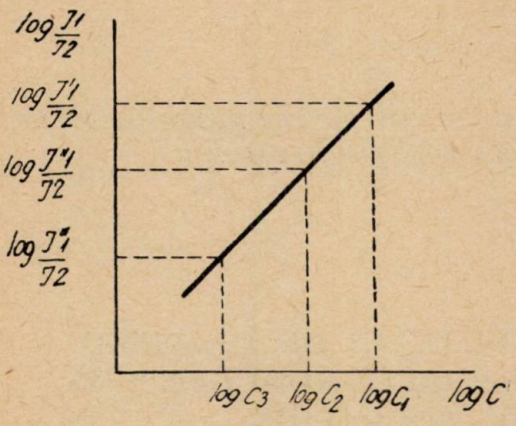


Fig. 1

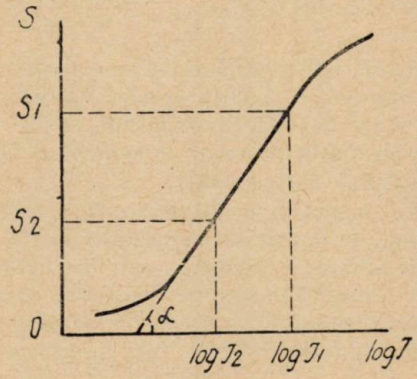


Fig. 2

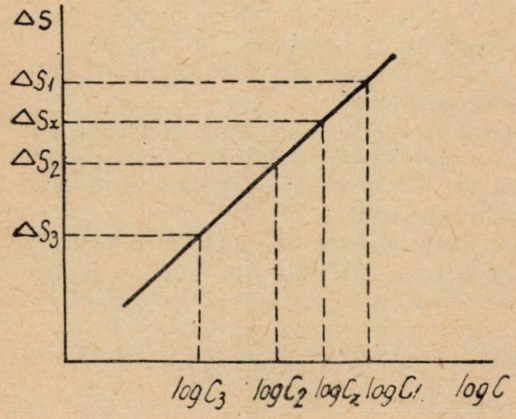


Fig. 3

în care a și b sînt constante ce depind de lungimile de undă ale liniilor alese și de condițiile de volatilizare.

Aceasta poate fi reprezentată sub forma unei curbe de etalonare ridicată în coordonatele : $\log \frac{I_1}{I_2}$ și $\log C$ (fig. 1).

Intensitățile I_1 și I_2 ale liniilor spectrale analitice se deduc din înnegririle lor S_1 și S_2 pe placa fotografică, măsurate cu ajutorul unui microfotometru.

Înnegrirea S *) reprezintă logaritmul raportului dintre intensitatea luminii trecută prin partea transparentă a plăcii și cea trecută prin partea înnegrită a plăcii.

Relația dintre înnegririle liniilor și logaritmul intensităților pentru același timp de expunere se caracterizează prin curba de înnegrire a plăcii, avînd alura din figura 2.

Pentru porțiunea rectilinie a curbei de înnegrire avem

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \log \frac{I_1}{I_2}, \qquad (2)$$

în care $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$, iar conform ecuației (1)

$$\Delta S = \gamma b \log C + \gamma a. \qquad (3)$$

Deci, logaritmul concentrației variind liniar cu diferența de înnegrire, se poate construi diagrama de etalonare în coordonatele ΔS (diferența de înnegrire a perechii analitice) și $\log C$, dar numai pentru înnegririle corespunzătoare porțiunii rectilinii a curbei de înnegrire a plăcii.

Pentru plăcile spectrografice obișnuite înnegririle S ale liniilor

*) Deoarece în practica analizei spectrale, este foarte răspîndită notația S și denumirea de «înnegrire», se vor folosi acești termeni, înțelegînd prin înnegrire, densitatea optică de înnegrire ce se notează cu D.

spectrale pentru porțiunea rectilinie a curbei, sînt cuprinse între valorile $S = 0{,}4$ și $S = 2$.

Se înregistrează pe aceeași placă în condiții bine determinate, spectrele unor etaloane al căror conținut crescînd în elementul de determinat este cunoscut, precum și probele de analizat; se calculează în baza fotometrării diferența înnegririlor perechii analitice alese și se construiește diagrama de etalonare (fig. 3).

Prin interpolare grafică se determină conținutul în probele de analizat.

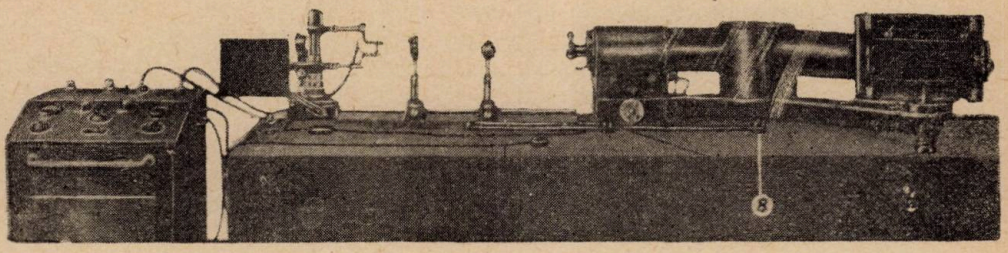


Fig. 4

Metoda de lucru. În încercările efectuate în scopul elaborării unei metode spectrografice pentru determinarea conținutului de Mg în fontele cu grafit nodular, s-a folosit atît metoda celor trei etaloane, care este cea mai răspîndită în practică, cît și metoda unui singur etalon, care este mai rapidă și folosește mai rațional placa fotografică.

Aparatura folosită. Lucrările au fost executate cu un spectrograf cu optica de cuarț U.V.Q. 24 (Zeiss R.D.G.), cu generator de scîntei FF 20 și cu stativ de scîntei FS 5 (fig. 4).

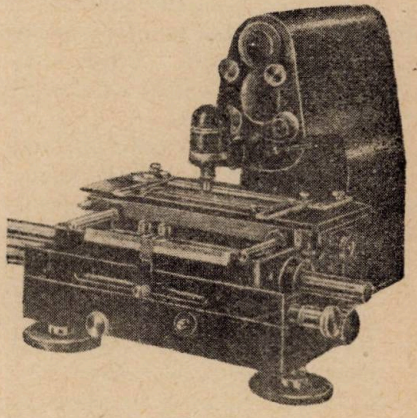


Fig. 5

Condițiile alese:

— tensiunea în secundarul transformatorului, 12 000 V,

— intensitatea în primarul transformatorului, 1,5A,

— inductanța, 0,8 mH,

— capacitatea, 4 500 pF.

Înnegririle liniilor spectrale s-au citit la microfotometrul MF 2 (fig. 5) folosind scara logaritmică ($0 - \infty$) cu diviziuni de la 0 la 200, exprimînd valorile înnegririlor înmulțite cu 100.

Mărirea dată de microfotometru, 30×.

Lățimea fantei de măsurare, 0,30 mm.

Înălțimea fantei de măsurare, 11 mm.

Pentru fiecare spectru s-au făcut cîte două citiri.

Plăcile fotografice folosite: Agfa Blau Extra hart 6 × 24 cm.

Timp de developare, 3 minute.
Timp de fixare, 10 minute.
Spălarea cu apă, 10 minute.
Uscarea plăcilor s-a făcut în cameră; nu s-a folosit procedeul rapid.

Revelatorul:	apă distilată	1 000 cm³
	methol	5 g
	sulfit de sodiu anhidru	50 g
	hidrochinonă	8 g
	carbonat de potasiu anhidru	40 g
	bromură de amoniu	2 g.
Fixatorul:	apă distilată	1 000 cm³
	hiposulfit de sodiu	200 g
	metabisulfit de potasiu	15 g.

Temperatura de developare şi fixare, 20—21 °C.

Electrozii. Aceştia reprezentînd probele de analizat au fost confecţionaţi din bare cilindrice de fontă cu grafit nodular cu suprafaţa plană avînd $d = 10$ mm şi $l = 120$ mm. Două din cele trei etaloane folosite, tot bare cilindrice, au avut dimensiunile $d = 20$ mm şi $l = 20$ mm; al treilea, aceleaşi dimensiuni cu probele de analizat.

Pentru mărirea preciziei analizei spectrale este bine ca etaloanele şi probele de analizat să aibă aceleaşi dimensiuni.

Ca electrod permanent a fost folosită o baghetă de fier curat, lipsit de magneziu, cu dimensiunile: $d = 3{,}5$ mm şi $l = 100$ mm; vîrful tronconic era terminat cu o faţă plană cu $d = 1{,}5$ mm.

Iniţial s-a încercat să se folosească baghete de cupru sau argint, ca electrod permanent. Acestea, încălzindu-se mai puţin datorită conductibilităţii lor termice produc o emisie mai redusă a spectrului continuu, spectrul apărînd mai curat.

Analiza spectrală a arătat însă, prezenţa magneziului în cantitate apreciabilă, atît în electrozii de cupru, cît şi în cei de argint, rămînînd ca lucrările să se efectueze cu electrozi de fier.

Suprafeţele electrozilor au fost curăţate cu o pilă fină şi apoi şterse cu alcool.

O serie de spectre făcute între electrozii de fier curat au arătat că uneori, cu toate precauţiile de curăţire, apar liniile magneziului datorită impurităţilor antrenate. Printr-o serie de încercări s-a constatat că o tratare a electrozilor de fier cu scîntei, timp de două minute, face ca liniile magneziului să nu mai apară în spectrul fierului curat.

Perechea de linii spectrale folosită. În lucrările executate s-a folosit perechea de linii Mg. 2 802,71 Å şi Fe 2 806,97 Å.

Durata de acţiune preliminară a scînteilor. Prin construirea curbei de acţiune preliminară a scînteii în coordonatele ΔS şi timp, s-a găsit că timpul necesar stabilirii echilibrului intensităţilor liniilor analitice este de 40 s pentru 12 000 V. În cazul folosirii unei tensiuni de 9 300 V, echilibrul nu era încă stabilit după trei minute.

Deoarece, conform celor arătate anterior, electrozii trebuie trataţi cu scîntei două minute înainte de analiză pentru eliminarea impurităţilor, s-a adoptat ca metodă de lucru tratarea electrozilor timp de două minute la 12 000 V din momentul începerii scînteierii pînă la începutul fotografierii. Acest timp este suficient atît pentru eliminarea eventualelor impurităţi, cît şi pentru stabilirea echilibrului intensităţilor liniilor analitice.

Fanta. Deschiderea fantei spectrografului a fost de 0,02 mm și înălțimea de 1 mm.

Timpul de expunere. Printr-o serie de încercări s-a stabilit că pentru un timp de expunere de 60 s, valorile înnegririlor perechii de linii analitice cad în porțiunea rectilinie a curbei de înnegrire a plăcii fotografice, ceea ce permite construirea diagramei de etalonare în coordonatele ΔS și log C.

Trasarea curbei de înnegrire a plăcii s-a făcut pe baza cunoașterii logaritmilor intensităților relative ale unui grup de linii din spectrul fierului. Porțiunea rectilinie a curbei de înnegrire a fost cuprinsă între $S = 0{,}42$ și $S = 1{,}83$.

Construirea diagramei de etalonare folosind trei etaloane. Determinarea conținutului de magneziu pentru trei fonte cu grafit nodular. Etaloanele folosite au avut conținutul de magneziu arătat în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Etalonul	Mg%	log C
Nr. 180 (R. Cehoslovacă)	0,023	−2,361
Nr. 181 » . . .	0,057	−2,755
Nr. 1_3 (din laboratorul nostru) . .	0,115	−1,060

S-au fotografiat pe aceeași placă, de cîte patru ori, etaloanele și trei fonte de analizat în condițiile stabilite. Rezultatele fotometrării sînt date în tabloul nr. 2 în care sînt calculate diferențele de înnegrire a perechii analitice pentru toate probele

Tabloul nr. 3

Fonta	Placa 31	Placa 32	Placa 33
	Mg %	Mg %	Mg %
1	0,0589	0,0563	0,0576
2	0,0725	0,0777	0,0759
3	0,0347	0,0339	0,0347

S-au făcut cîte două citiri pentru fiecare spectru. S-a adus scara logaritmică la gradația zero pentru partea transparentă a plăcii în vecinătatea perechii analitice, prin introducerea penei neutre a microfotometrului. Citirea s-a făcut luînd înnegrirea maximă dată de scara logaritmică, prin deplasarea imaginii liniei spectrale pe fanta de citire.

S-a construit diagrama de etalonare (fig. 6) din diferența de înnegrire ΔS dată de etaloane pentru perechea analitică, precum și mărimile log C, corespunzătoare (tabloul nr. 1).

S-au înscris pe axa ordonatelor valorile ΔS ale probelor 1, 2 și 3 de fontă și s-au citit pe abscisă valorile log C corespunzătoare. S-a trecut apoi de la logaritm la concentrație; valorile obținute au fost:

Fonta	log C	Mg%
Nr. 1	−2,77	0,0589
Nr. 2	−2,86	0,0725
Nr. 3	−2,54	0,0347

S-au repetat analizele celor trei probe pe alte două plăci (plăcile 32 și 33) în aceleași condiții.

După fotometrare și construirea diagramelor de etalonare a plăcilor respective s-au obținut valorile cuprinse în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 2)*

Etalonul	nr. spectrului	nr. citirilor	*S*. Mg	*S* Fe	Δ*S*	Fontă	nr. spectrului	nr. citirilor	*S* Mg	*S* Fe	Δ *S*
180	1	1	89,8	115,0	25,2	1	1	1	130,0	119,0	11,0
		2	85,1	114,0	28,9			2	130,0	118,0	12,0
	2	1	88,9	113,0	24,1		2	1	133,0	121,0	12,0
		2	80,9	115,5	34,6			2	133,0	120,0	13,0
	3	1	85,4	102,0	16,6		3	1	126,0	113,5	12,5
		2	76,4	101,5	25,1			2	126,5	115,0	11,5
	4	1	75,9	110,0	34,1		4	1	130,0	120,3	9,7
		2	77,9	109,0	31,1			2	129,0	120,0	9,0
	Media		82,5	110,0	27,46		Media		129,7	118,3	+11,34
181	1	1	101,5	92,2	9,25	2	1	1	140,0	120,0	20,0
		2	107,3	95,5	11,8			2	141,0	121,0	20,0
	2	1	115,2	108,0	7,2		2	1	139,0	118,0	21,0
		2	113,7	109,5	4,2			2	138,0	119,0	19,0
	3	1	114,0	99,0	15,0		3	1	131,0	113,5	17,5
		2	117,4	101,5	15,9			2	130,0	115,0	15,0
	4	1	112,0	105,0	7,0		4	1	142,0	120,3	21,7
		2	115,7	107,0	8,7			2	143,0	120,0	23,0
	Media		112,1	102,2	+9,88		Media		138,1	118,3	+19,65
1_3	1	1	149,0	112,5	36,5	3	1	1	112,0	125,0	13,0
		2	148,0	116,5	31,5			2	112,0	126,0	14,0
	2	1	151,0	108,0	43,0		2	1	113,0	125,0	12,0
		2	149,0	108,0	41,0			2	112,5	122,0	9,5
	3	1	154,0	117,5	36,5		3	1	122,0	122,0	0,0
		2	155,0	114,5	40,5			2	122,0	125,0	3,0
	4	1	154,0	114,0	40,0		4	1	111,0	125,0	14,0
		2	152,0	113,0	39,0			2	109,5	124,0	14,5
	Media		151,5	113,0	+38,5		Media		114,2	124,2	−10,0

*) Valorile înnegririlor pentru cele două linii fotometrate (*S* Mg şi *S* Fe), precum şi diferenţa de înnegrire a perechii analitice Δ *S* sînt multiplicate cu 100.

Din examinarea datelor arătate în tabloul nr. 3 se constată că valorile obținute prin cele trei analize sînt foarte apropiate, ceea ce arată exactitatea condițiilor alese. Variația maximă în conținutul de magneziu față de media rezultatelor este de 0,0028 %.

Determinarea conținutului de Mg în fontele cu grafit nodular prin metoda unui singur etalon. S-a constatat că prin variația factorului γ pentru diferite plăci,

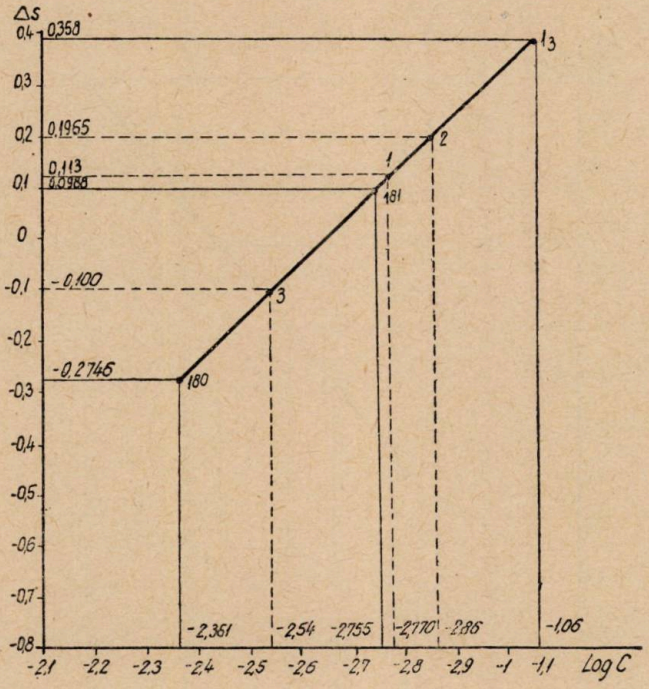


Fig. 6

diagrama de etalonare își schimbă înclinarea rotindu-se în jurul punctului corespunzător lui $\Delta S = 0$, care rămîne fix pentru toate plăcile. Prin urmare, dacă pentru o placă se găsește concentrația C_0 pentru care $\Delta S = 0$, atunci pentru orice placă diferența de înnegrire va fi zero, pentru concentrația C_0.

Se poate deci stabili inițial, prin ajutorul a trei etaloane, concentrația pentru care $\Delta S = 0$ și apoi pentru analizele următoare se fotografiază o dată cu probele de analizat numai un singur etalon (al cărui ΔS este cel mai îndepărtat de punctul $\Delta S = 0$, pentru a mări precizia metodei).

Diagrama de etalonare se construiește apoi ducîndu-se o dreaptă prin punctul corespunzător mărimii ΔS pentru proba etalon și prin punctul corespunzător aliajului fictiv pentru care diferența de înnegrire a perechii analitice este $\Delta S = 0$.

Astfel, din diagramele de etalonare obținute prin metoda celor trei etaloane s-a calculat media valorii log C_0 pentru care $\Delta S = 0$.

Placa	log C_0
31	—2,65
32	—2,675
33	—2,665
Media	—2,663

S-au fotografiat pe aceeaşi placă de cîte patru ori probele nr. 1, 2 şi 3 (analizate şi prin metoda celor trei etaloane) precum şi etalonul 1_3. Condiţiile de lucru au fost aceleaşi.

După fotometrare şi calcularea valorilor ΔS s-a construit diagrama de etalonare (fig. 7) şi s-au citit pe diagramă valorile log C corespunzătoare celor trei probe etalon.

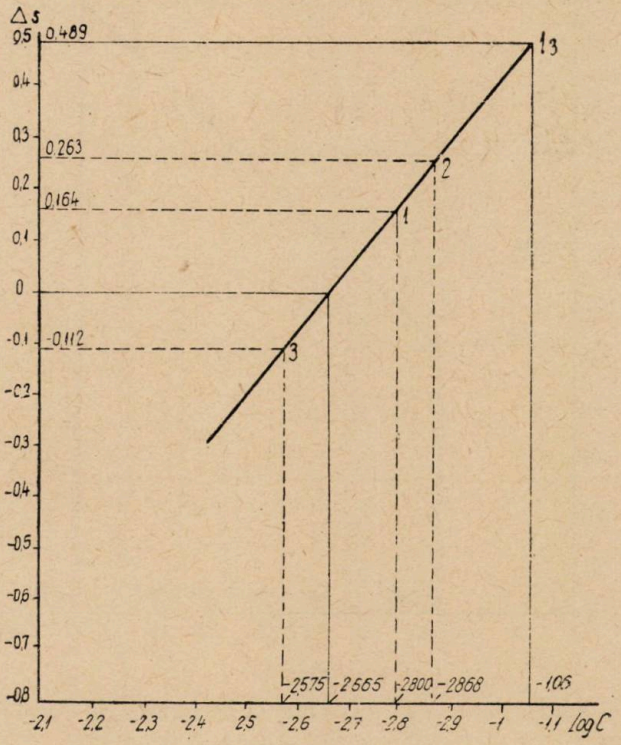


Fig. 7

Pentru verificarea metodei, analiza probelor nr. 1, 2 şi 3 s-a făcut pe trei plăci diferite. Rezultatele obţinute sînt redate în tabloul nr. 4, din care se constată că ele sînt comparabile cu cele obţinute prin metoda celor trei etaloane.

Tabloul nr. 4

Fonta	Placa 34			Placa 35			Placa 36		
	ΔS	log C	% Mg	ΔS	log C	% Mg	ΔS	log C	% Mg
1	+0,100	−2,755	0,0569	+0,105	−2,76	0,0576	+0,164	−2,800	0,063
2	+0,182	−2,850	0,0708	+0,24	−2,90	0,0795	+0,263	−2,868	0,0738
3	−0,128	−2,550	0,0355	−0,980	−2,57	0,0372	−0,112	−2,575	0,0376

Timpul necesar efectuării analizelor:

a) pe plăci 6×24 cm — nr. de spectre

etalonul fotografiat de 4 ori	4
6 fonte fotografiate de cîte 4 ori	24
Total	28
fotografiere	3 ore
developare și uscare	1 oră și 30 minute
citirea la microfotometru	1 oră
calcule	1 oră și 30 minute
Total	7 ore

Se pot face deci 6 analize în 7 ore.

b) pe plăci 9×24 cm.

Se pot face în plus 2 analize față de plăcile 6/24 cm, iar timpul necesar va crește cu 30 de minute.

Se pot face deci 8 analize în 7 ore și 30 de minute.

CONCLUZII

Încercările efectuate pentru determinarea pe cale spectrografică a conținutului de magneziu din fontele nodulare (pentru domeniul 0,02—0,115 % Mg) atît prin metoda celor trei etaloane, cît și prin metoda unui singur etalon, au arătat că magneziul poate fi determinat pe cale spectrografică rapid și cu o precizie incomparabilă cu cea dată de analizele chimice. Totodată, lucrările au arătat că metoda unui singur etalon poate fi aplicată pentru determinarea magneziului în fontele cu grafit nodular, rezultatele fiind destul de apropiate față de cele obținute prin metoda celor trei etaloane (tabloul nr. 5).

Tabloul nr. 5

Metode	Fonta 1			Fonta 2			Fonta 3		
	Mg %	Diferența față de medie	Eroare %	Mg %	Diferența față de medie	Eroare %	Mg %	Diferența față de medie	Eroare %
Metoda unui singur etalon	0,0569	−0,0022	3,6	0,0708	−0,0039	5,2	0,0355	−0,0012	3,2
	0,0576	−0,0015	2,5	0,0795	+0,0048	6,4	0,0372	+0,0005	1,3
	0,0630	+0,0039	6,5	0,0738	−0,0009	1,2	0,0376	+0,0009	2,4
Media	0,0591			0,0747			0,0367		
Metoda celor trei etaloane	0,0589	+0,0013	2,2	0,0725	−0,0028	3,7	0,0347	+0,0003	0,8
	0,0563	−0,0013	2,2	0,0777	+0,0024	3,2	0,0339	−0,0005	1,4
	0,0576	−0,0000	0	0,0759	+0,0006	0,07	0,0347	+0,0003	0,8
Media	0,0576			0,0753			0,0344		

Se constată că erorile maxime au valori mai mari pentru rezultatele obţinute prin metoda unui singur etalon, dar precizia analizei poate fi mărită şi susţinută prin respectarea riguroasă a condiţiilor de lucru stabilite. Avantajele acestei metode constau în micşorarea timpului de analiză prin eliminarea operaţiilor de fotografiere, citire şi calcule corespunzătoare a două etaloane, precum şi prin posibilitatea de a face în plus două analize pe aceeaşi placă.

Condiţiile de lucru stabilite pentru determinarea magneziului din fontele cu grafit nodular, prin metoda unui singur etalon, cu spectrograful U.V.Q.24, cu generator de scîntei cu întrerupător sincron.

Domeniul cercetat, 0,022—0,115 % Mg
Domeniul spectral, 2 200—3 800 Å
Perechea de linii analitice: Mg—2 802,71 Å
Fe —2 806,97 Å
Fanta spectrografului, deschiderea = 0,020 mm.
înălţimea = 1 mm.

Electrozii: cel superior, bară de fier curat cu $d = 3{,}5$ mm, vîrful tronconic cu diametrul feţei utile de 1,5 mm; cel inferior, bare cilindrice din etaloanele şi fontele de analizat cu $d = 10$ mm. Suprafaţa plană curăţită cu pilă fină şi ştearsă cu alcool.

Distanţa între electrozi, 2 mm. Feţele paralele.

Tratarea cu scîntei, 2 minute.

Expunerea, 1 minut.

Se fotografiază pe aceeaşi placă etalonul şi fontele de analizat de cîte 4 ori (pe placa de 6×24 cm se pot analiza 6 fonte; iar pe placa de 9×24 cm, 8 fonte).

După fiecare spectru se curăţă faţa electrozilor cu pila şi se şterge cu alcool şi prin rotire se expune o parte nouă scînteierii.

Pentru plăcile fotografice:

a) Spektral Platten «Agfa» Blau Extra Hart 6×24 cm

b) Spektral Platten «Agfa» Gelb Extra Hart 6×24 cm.

Timpul de developare: 3 minute pentru *a)*
2 minute pentru *b)*.

Revelator şi fixator, compoziţia indicată.

Timp de fixare, 10 minute.

Timp de spălare cu apă, 10 minute.

Temperatura de developare, 20—21°C.

Uscarea în cameră, la aer, pe stativ, 45 de minute — 1 oră.

Citirea plăcilor, cu microfotometrul M F 2.

Se fac cîte două citiri pentru fiecare spectru.

Fanta de citire, 11 mm înălţime, 0,30 mm deschidere.

Citirea înnegririlor se face pe scara logaritmică a microfotometrului, fixînd punctul 0 pentru partea transparentă a plăcii fotografice, prin introducerea penei neutre. Valoarea înnegririi este dată de deviaţia maximă a galvanometrului din dreptul liniei spectrale.

Se recomandă ca în camera în care se lucrează analiza spectrală pentru determinarea magneziului, să se ţină o curăţenie perfectă şi să nu se lucreze cu minereuri sau aliaje care conţin magneziu, pentru a nu erona rezultatele.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ В ЧУГУНАХ С УЗЛОВАТЫМ ГРАФИТОМ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ ПУТЕМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы исследовали и разработали метод спектрального анализа, основанный на одном из методов, широко используемых в количественном спектральном анализе для определения содержания магния в чугунах с узловатым графитом. Область исследований находилась в пределах 0,022—0,115% Mg, другими словами, в пределах обычного содержания магния в чугунах с узловатым графитом.

Был использован спектрограф Q 24 с искровым генератором, предусмотренным синхронным выключателем. Работа велась в следующих условиях:

Напряжение во вторичной обмотке трансформатора	12 000 V.
Емкость	4 500 pF.
Индуктивное сопротивление	0,8 mH.
Просвет щели (диаметр в свету)	0,02 мм
Высота щели	1 мм
Постоянный электрод	чистое железо
Обработка электродов искрами до выдержки	2 мин.
Выдержка	1 мин.

Установив, что при минутной выдержке значения почернений пары аналитических линий находятся на прямолинейном участке кривой почернения фотографической пластинки, построили калибровочную диаграмму с координатами ΔS (разница в почернении пары аналитических линий) и $\log C$ (C=концентрация определяемого элемента).

Используя три эталона, построили калибровочную диаграмму; значения, полученные повторными анализами, весьма близки друг к другу; так максимальное отклонение в содержании магния от средней составляет 0,0028%.

Параллельно был выполнен ряд анализов с применением метода одного эталона; полученные результаты показывают, что максимальное отклонение в содержании магния от средней составляет 0,0048%.

Ввиду представляемых преимуществ рекомендуется второй метод, точность которого может быть увеличена и поддержана путем строгого соблюдения установленных условий работы.

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN MAGNÉSIUM DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE PAR VOIE SPECTROGRAPHIQUE

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont étudié et élaboré une méthode d'analyse spectrale, basée sur une des méthodes couramment utilisées en analyse spectrale quantitative, pour déterminer la teneur en magnésium des fontes à graphite nodulaire. Le domaina étudié a été compris entre 0,022 et 0,115 % de Mg, ce pourcentage représentant le teneur habituelle en magnésium des fontes à graphite nodulaire.

On a utilisé un spectrographe Q 24, à générateur d'étincelles et interrupteur synchrone et l'on a travaillé dans les conditions suivantes:

Tension au secondaire du transformateur	12 000 V.
Capacité	4 500 pF
Inductance	0,8 m H
Ouverture de la fente	0,02 mm
Hauteur de la fente	1 mm
Electrode permanente	Fer pur
Traitement des électrodes par étincelles, avant l'exposition	2 minutes
Exposition	1 minute

Ayant établi que, pour 1 minute d'exposition, les valeurs de noircissement de la paire de lignes analytiques tombent dans la portion rectiligne de la courbe de noircissement de la plaque photographique, on a construit le diagramme d'étalonnage en coordonnées ΔS (différence de noircissement de la paire analytique) et $\log C$ (C = concentration dans l'élément à doser).

Faisant usage de trois étalons, on a construit le diagramme d'étalonnage; les valeurs obtenues, en répétant les analyses, montrent qu'elles sont très rapprochées, la variation maximum de la teneur en magnésium, par rapport à la moyenne des résultats, étant de 0,0028 %.

On a fait, parallèlement, une série d'analyses, en appliquant la méthode d'un seul étalon; les résultats obtenus ont montré que la variation maximum de la teneur en magnésium est de 0,0048 % par rapport à la moyenne des résultats.

Vu les avantages qu'elle présente, on recommande la seconde méthode, dont la précision peut être augmentée et maintenue en respectant rigoureusement les conditions de travail établies.

BIBLIOGRAFIE

1. I. P. Belkevici, *Manual pentru analiza spectrală a metalelor*. I.D.T., Bucureşti.
2. V. K. Prokofiev, *Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor şi aliajelor*. I.D.T., Bucureşti, vol. 1 şi 2.
3. J. Ruzicka şi Z. Ziko, *Determinarea conţinutului de magneziu în fontele nodulare cu ajutorul analizei spectrale*. Caet selectiv metalurgie. 1952, nr. 9—10, p. 23.

ASPECTE METALURGICE DE LA CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ ASUPRA FOLOSIRII ENERGIEI ATOMICE ÎN SCOPURI PAȘNICE

DE

ȘT. MANTEA

Această conferință s-a ținut la Geneva între 8 și 20 augut 1955, sub auspiciile Națiunilor Unite și a avut un caracter pur științific. Este unicul caz cunoscut în istorie, cînd savanți și experți a 73 de națiuni s-au reunit pentru un schimb uriaș de idei în domeniul atomic, căutînd să confrunte metodele întrebuințate și să discute principiile de construcție și diferite alte probleme tehnico-științifice din domeniul de aplicație al acestei noi ramuri a științei.

Au fost prezentate 1 137 de comunicări, dintre care mai mult de 450 — tratînd probleme din cele mai variate domenii ale energiei nucleare — au fost dezbătute în ședințe publice. Toate aceste comunicări, precum și discuțiile purtate asupra lor, vor cuprinde un total de 15 volume constituind publicațiile conferinței.

Fără a minimaliza rolul științelor generale în dezvoltarea energiei atomice și fără a neglija vastele aplicații pe care le poate avea energia nucleară în toate domeniile de activitate umană, din dezbaterile conferinței s-a degajat însă, în mod clar, contribuția deosebită și rolul de seamă pe care-l are metalurgia în dezvoltarea științei nucleare, atît în pregătirea combustibilului nuclear și în crearea posibilității viitoare de ieftinire a produselor (energie, izotopi și radiații), cît și în a constitui un larg domeniu de aplicație pentru izotopi și radiații.

Materiile prime de bază care alimentează reactoarele atomice sînt metalele uraniul, toriul și plutoniul. În trecut, aceste elemente aveau o utilizare foarte restrînsă în industrie, în general sub formă de săruri, dar o dată cu noile utilizări în energia atomică, producția lor a luat o dezvoltare extraordinară. Începînd cu descoperirea zăcămintelor și pînă la extragerea metalului în stare pură, au fost arătate metodele cele mai moderne folosite pentru prospectarea, concentrarea și tratamentul metalurgic sau chimico-metalurgic al lor. Au fost date la iveală procedee complet noi, folosite în diferite țări pentru fabricarea, purificarea și separarea metalelor nucleare, bazate pe cele mai recente descoperiri ale științei.

Atît în construcția reactoarelor, cît și pentru buna și sigura lor funcționare, sînt folosite numeroase materiale auxiliare, dintre care citâm metale ca: beriliul, zirconiul, borul, hafniul, cadmiul, mercurul, sodiul, kaliul, bismutul, niobiul, calciul și titanul, precum și unele metale comune ca aluminiul, magneziul, plumbul, cuprul etc. Folosirea acestora în scopuri nucleare a deschis o serie întreagă de probleme de extragere, purificare sau tratament, care de asemenea au fost comunicate la conferință.

Folosirea izotopilor radioactivi în biologie, medicină, agricultură și mai în toate ramurile industriale importante, a constituit unul din obiectivele principale ale conferinței. Într-adevăr, utilizarea izotopilor radioactivi reprezintă un beneficiu imediat pentru orice noțiune și, deși ei sînt subproduse ale industriilor atomice, perspectivele de foloase sînt așa de mari încît specialiștii prevăd că numai utilizarea lor poate face rentabilă instalarea unui reactor atomic, producerea de energie devenind astfel ea însăși un subprodus.

Utilizarea izotopilor radioactivi în metalurgie și în general în tehnologie, a dus la rezultate deosebit de interesante, aplicațiile actuale avînd ca obiect, mai ales, de a detecta, a controla sau a măsura.

Au fost puse la punct metode precise de măsurare a uzurii diferitelor organe de mașini, măsurarea grosimii pereților la conducte și controlul coroziunii interioare, măsurarea nivelului a metalele topite sau alte lichide, măsurarea uzurii căptușelii la furnale etc.

De asemenea, datorită izotopilor s-au putut studia fenomene dedifuziune în fază solidă și lichidă la metale, cinetica desulfurării și defosforării la oțeluri și fonte, sursele de impurificare a oțelului de către incluziunile nemetalice, procesul de cristalizare a oțelului și în general orice problemă în care este nevoie de *elemente trasoare*, prin urmărirea cărora să se poată pune în evidență mecanismul fenomenului. În afară de aceasta, datorită marii puteri de pătrundere a radiațiilor gama, s-a pus la punct o aparatură simplă și ieftină pentru controlul rapid și continuu, prin radiografiere, al pieselor turnate.

Comunicarea rezultatelor obținute în diferite laboratoare a arătat că domeniul de folosire a izotopilor radioactivi este foarte vast și rodnic, iar extinderea lui depinde mai ales de imaginația cercetătorului și de justa alegere a elementului folosit.

Pentru orientarea cititorilor noștri dăm în cele ce urmează o enumerare a lucrărilor mai importante din domeniul metalurgiei sau legate de ea, care au fost comunicate în cadrul conferinței și care se găsesc în bibliotecile noastre.

1. P. F. Kerr, *Răspîndirea uraniului și toriului în natură.* (P. 1114) *).
2. J. V. Dunworth, *Rolul posibil al toriului în energia nucleară.* (P. 867).
3. R. D. Nininger, *Tehnica prospecției pentru uraniu și toriu.* (P. 503).
4. C. F. Davidson și S. H. V. Bowie, *Metode de prospecție pentru descoperirea uraniului și toriului.* (P. 764).
5. A. A. Sankoff, *Metode radiohidrogeologice pentru căutarea zăcămintelor de uraniu.* (P. 626).
6. V. I. Baranov, *Cercetări aeroradiometrice asupra zăcămintelor de uraniu și de toriu; interpretarea anomaliilor gama.* (P. 625).
7. K. G. Vohra, *Recunoașterea de la distanță a zăcămintelor de uraniu și de toriu.* (P. 869).
8. H. Bisby și colaboratori, *Progrese realizate în instrumentele folosite la prospectarea, extragerea și tratamentul chimic al materialelor nucleare.* (P. 763).
9. A. Thumacs, *Practica canadiană în prepararea mecanică a minereurilor de uraniu.* (P. 2).
10. G. G. Marvin și colaboratori, *Obținerea uraniului din minereurile sale.* (P. 519).
11. P. Mouret și P. Pagny, *Un procedeu de tratament chimic al minereurilor sărace de uraniu.* (P. 339).
12. H. D. Hassialis și R. Musa, *Cîteva probleme rar întîlnite în recuperarea uraniului dintr-un minereu cu conținut foarte scăzut.* (P. 521).
13. R. S. Long și colaboratori, *Recuperarea uraniului din fosfați, prin extracție cu ajutorul dizolvanților.* (P. 524).
14. F. Videira și colaboratori, *Cîteva aspecte ale tratamentului chimic al minereurilor de uraniu.* (P. 977).
15. P. M. Gray, *Atacul cu acid sub presiune al minereurilor de uraniu.* (P. 986).
16. C. J. Rodden, *Analiza minereurilor de uraniu și de toriu.* (P. 952).
17. R. P. Hammond, *Procedee chimice în domenii cu iradiațiuni intense.* (P. 724).

*) Notația aceasta reprezintă numărul sub care a fost înregistrată comunicarea la conferință.

18. J. Shankar, *Un procedeu de obținere a uraniului prin schimb de ioni.* (P. 871).
19. R. Goldschmidt și colaboratori, *Un procedeu cu solvenți pentru extragerea plutoniului, din uraniul iradiat în pile.* (P. 349).
20. F. R. Bruce, *Extracția prin solvenți a produselor de fisiune.* (P. 719).
21. E. Hoeffner și colaboratori, *Extragerea uraniului și plutoniului cu ajutorul nitratului de tetrabutilamoniu, cu ajutorul cupferronului și al neocupferronului, ca agenți complexanți.* (P. 785).
22. A. T. Gresky, *Separarea lui U-233 și a toriului de produsele de fisiune, prin extragerea cu fosfat de tributilen.* (P. 540).
23. A. Chesm și P. Regnaux, *O metodă de extragere a uraniului 233 din toriul iradiat într-o pilă.* (P. 350).
24. L. Grainger, *Producerea uraniului metalic.* (P. 407).
25. B. Goldschmidt și P. Vertes, *Prepararea uraniului metal pur.* (P. 341).
26. G. E. Kaplan, *Metalurgia toriului.* (P. 636).
27. G. A. Meyerson, *Metalurgia pulberilor aplicată toriului.* (P. 635).
28. A. P. Vinogradov, *Metode fizico-chimice de control al producției de uraniu* (P. 627).
29. O. N. Carlson și colaboratori, *Metalurgia toriului și a aliajelor sale.* (P. 556).
30. J. P. Howe, *Metalurgia combustibililor pentru reactoare.* (P. 825).
31. A. F. Voigt, *Purificarea combustibililor reactorilor cu uraniu, printr-o metodă de extracție cu metal lichid.* (P. 545).
32. S. M. Shelton și colaboratori, *Producerea zirconiului metalic.* (P. 533).
33. J. Hure și R. Saint James, *Procedeu pentru separarea zirconiu-hafniu.* (P. 347).
34. B. Prakash și C. V. Sundaram, *Separarea hafniului și zirconiului prin declorurare în fază vapori.* (P. 876).
35. A. R. Kaufmann și B. R. F. Kjellgren, *Stadiul tehnologiei beriliului în Statele Unite.* (P. 820).
36. R. Pointud și R. Caillat, *Fritajul oxidului de beriliu.* (P. 345).
37. A. E. Cairo și M. B. Grespi, *Purificarea oxidului de beriliu.* (P. 1015).
38. G. A. Meyerson, *Tehnica fabricării obiectelor din beriliu pur și din oxid de beriliu pentru folosire în reactorii nucleari.* (P. 633).
39. H. M. Feder, *Tratamentul pirometalurgic al materiilor nucleare.* (P. 544).
40. M. A. Mikheyev și colaboratori, *Conductibilitatea termică a metalelor topite.* (P. 639).
41. F. G. Foote, *Metalurgia fizică a uraniului.* (P. 555).
42. R. Kiessling, *Reacțiune în stare solidă, între uraniu și aluminiu.* (P. 786).
43. L. F. Epstein, *Coroziunea provocată de metale lichide.* (P. 119).
44. H. Mogard, *Observații asupra coroziunii uraniului în sodiul lichid.* (P. 787).
45. D. S. Billington, *Stricăciuni provocate prin iradiere în materialele din construcția reactorilor.* (P. 744).
46. S. T. Konobievski și colaboratori, *Efectele iradierii asupra structurii și proprietăților materialelor fisibile.* (P. 681).
47. S. F. Pugh, *Modificări ce se produc în uraniu în cursul combustiunii nucleare.* (P. 443).
48. S. T. Konobievski și colaboratori, *Efectul iradierii asupra structurii și proprietăților materialelor de construcție.* (P. 680).
49. F. Seitz și J. S. Koehler, *Teoria deplasărilor rețelelor ce se produc în timpul iradierii.* (P. 749).
50. G. J. Dienes, *Considerații teoretice asupra alterării metalelor provocată de către radiații.* (P. 750).
51. J. H. O. Varley, *Stricăciuni cauzate substanțelor nefisionabile de către radiațiuni.* (P. 55).
52. P. C. Aebersold, *Importanța izotopilor pentru tehnologie și industrie.* (P. 308).
53. H. Seligman, *Progrese recente în folosirea izotopilor radioactivi în industrie.* (P. 395).
54. M. Kato, *Scurtă privire asupra aplicațiilor posibile ale izotopilor în controlul proceselor și al calității.* (P. 1054).
55. N. Been și Saeland, *Cîteva aplicații industriale ale elementelor radioactive în Norvegia.* (P. 882).
56. V. N. Kondratiev, *Aplicarea atomilor trasori în studiul mecanismului reacțiilor chimice.* (P. 708).
57. V. V. Takovlev, *Dozajul cantitativ al impurităților în metalele foarte pure, cu ajutorul analizei prin activare.* (P. 632).
58. G. V. Kurdiumov, *Studiul difuziunii și al interacțiunii atomice în aliaje, cu ajutorul elementelor radioactive.* (P. 702).

59. A. M. Samarin, *Folosirea elementelor radioactive în studiul procedeelor de producere a fierului și oțelului.* (P. 707).
60. D. B. Grodzine, *Folosirea elementelor radioactive în studiul uzurii pieselor mecanice.* (P. 713).
61. J. L. Putman și S. Jefferson, *Aplicarea izotopilor radioactivi la problemele de etanșeitate și la problemele hidraulice.* (P. 462).
62. G. G. Yordan și colaboratori, *Aplicarea elementelor radioactive, în controlul tehnologic.* (P. 704).
63. P. Léveque și colaboratori, *Excitație x prin radiații beta cu aplicare la măsurarea grosimilor.* (P. 383).
64. Charles E. Crompton, *Adaptarea aplicării radiațiilor, la lucrările în care intervin pătrunderea sau reflecția lor.* (P. 164).
65. G. E. Weber și H. H. Hirsch, *Tipuri de elemente de combustibil.* (P. 561).
66. E. J. Boyle și J. E. Cuningham, *Elemente combustibile de tip M.T.R.* (P. 953).
67. J. E. Dreley și W. E. Ruther, *Coroziunea apoasă a aliajelor de aluminiu la temperaturi înalte.* (P. 535).
68. K. Karlsen, *Coroziunea aluminiului și aliajelor de aluminiu, în soluții apoase la temperaturi înalte.* (P. 880).
69. D. E. Thomas, *Coroziunea apoasă a zirconiului și a aliajelor sale, la temperaturi ridicate.* (P. 537).
70. O.M.S. *Problemele generale ale protecției contra radiațiilor, din punctul de vedere al sănătății publice.* (P. 778).
71. M. Eisenbud și J. A. Quigley, *Higiena industrială a tratamentului uraniului.* (p. 85).
72. A. Wolman și A. E. Gorman, *Administrarea și distrugerea deșeurilor radioactive.* (P. 310).
73. N. F. Pravdjuk, *Laborator radioactiv pentru cercetări metalurgice.* (P. 673).

WILLIAM HUME ROTHERY, *Atomnaia teoria dlia metallurgov* (Teoria atomică pentru metalurgiști), Metallurghizdat Moscova, 1955, 332 pag.

În editura Metallurghizdat a apărut, la sfîrșitul anului 1955, traducerea în limba rusă a cărții *Teoria atomică pentru metalurgiști*, ediția 1952, a cunoscutului om de știință englez William Hume Rothery.

Interesul pe care-l prezintă problemele dezvoltate în această carte se vădește prin numărul mare de ediții în care a reapărut cartea în mai puțin de zece ani de la prima ediție (1946; 1947; 1948; 1952; 1954); acest interes este în directă legătură cu interesul pe care-l prezintă astăzi, atît pentru oamenii de știință, cît și pentru inginerii și studenții metalurgiști, cunoașterea naturii stării metalice și proprietăților sale.

Pornind de la ideea, exprimată în introducerea la prima ediție, — că crearea unei teorii cantitative a proprietăților materialelor metalice poate fi scontată numai pe baza concepțiilor fizicei moderne, autorul afirmă că dacă metalurgistul dorește să înțeleagă comportarea electronilor de conductibilitate, este foarte important pentru el să se orienteze în ideile care stau la baza mecanicii ondulatorii; această afirmație exprimă atît scopul lucrării cît și justificarea punctului de vedere ales de autor pentru tratarea teoriei metalelor: teoria cuantică a electronilor de conductibilitate. Fără a folosi aparatul complex al mecanicii cuantice, autorul își propune să ofere metalurgistului un pod spre înțelegerea ideilor moderne care stau la baza tratării teoretice a stării metalice a materiei și proprietăților sale.

Cartea cuprinde șase părți care pot fi regrupate după conținut în două grupe:

— prima grupă (partea I — *Noțiuni generale*; partea a II-a — *Structura atomului liber*; partea a III-a — *Ansamble de atomi*) cuprinde cunoștințele de fizică atomică modernă, necesare metalurgiștilor pentru înțelegerea modului în care se pun și se tratează problemele teoretice ale structurii metalelor. Autorul consideră că această problemă se reduce la studiul modificărilor care survin în starea energetică a atomilor elementelor metalice la apropierea lor pînă la distanțe corespunzătoare distanțelor dintre ei în rețeaua cristalină; trecerea spectrelor în raze X moi de la spectrele de linie corespunzătoare atomilor liberi, la spectre de bandă corespunzătoare atomilor în rețea cristalină în stare metalică reprezintă, sub acest aspect, faptele cele mai semnificative cărora trebuie să li se dea explicații în cadrul teoriei electronice a metalelor.

— a doua grupă (partea a IV-a — *Teoria electronilor liberi*; partea a V-a — *Teoria zonelor* și partea a VI-a — *Electroni, atomi, metale și aliaje*) cuprinde teoria propriu-zisă a electronilor de conductibilitate și aplicarea ei la explicarea naturii și variației unor proprietăți caracteristice stării metalice.

În lucrare se tratează teoria metalelor din punctul de vedere al electronilor de conductibilitate, această teorie fiind în cea mai directă legătură cu teoria fizică modernă a stării solide a materiei; nu sînt tratate capitole importante ale fizicii metalelor (cinetica transformărilor de fază, deformarea plastică etc.), pentru motivul arătat de autor — că sînt prea îndepărtate de teoria electronică a metalelor căreia îi este consacrată lucrarea.

Trebuie remarcat că ultimei părți *Electroni, atomi, metale și aliaje* nu i se dă dezvoltarea, cuvenită atît prin importanța pe care o prezintă problemele cuprinse în ea, cît și prin pregătirile din capitolele anterioare, care ar putea fi concretizate mai util prin expunerea și discutarea rezultatelor cercetărilor teoretice și experimentale obținute în acest domeniu în ultimii ani precedenți ediției respective (1950—1952).

În tratarea problemei stării de rezonanţă, autorul adoptă un punct de vedere idealist; în adnotaţia la capitolul respectiv, colectivul de traducere în limba rusă expune punctul de vedere materialist-determinist, asupra acestei chestiuni.

Teoria atomică pentru metalurgişti, prin caracterul său generalizator, reprezintă o serioasă bază de studiu teoretic pentru metalurgişti. În scopul aprofundării problemelor abordate în această lucrare, în ediţia în limba rusă, bibliografia indicată de autor este completată cu lucrările sovietice referitoare la aceeaşi problemă.

T. Dulămiţă

I. S. UMANSKI şi colaboratorii, *Fiziceskoe metallovedenie* (Bazele fizice ale metalurgiei fizice), Metallurghizdat, Moscova, 1955, 729 pag.

Ediţia 1955 a cărţii *Bazele fizice ale metalurgiei fizice* reprezintă cea mai completă expunere asupra stării prezente a ştiinţei metalelor.

Colectivul de autori, în frunte cu cunoscutul om de ştiinţă sovietic I. S. Umanski, expunînd bazele fizice ale metalurgiei fizice a acordat o importanţă primordială dezvoltării pe care au luat-o în ultimii ani ştiinţa metalelor, ca urmare a introducerii concepţiilor teoretice şi metodelor de cercetare ale fizicii şi chimiei în metalurgia fizică.

În primul capitol se expune teoria fizică a stării metalice, folosindu-se cele mai moderne metode teoretice de studiu al structurii metalice: teoria cuantică a electronilor de conductibilitate. Expunerea acestor metode este precedată de o scurtă trecere în revistă a noţiunilor de fizică atomică, necesare înţelegerii ideilor care stau la baza cercetării teoretice şi experimentale a structurii fine a materialelor metalice cristaline. În această ediţie sînt părăsite complet concepţiile idealiste asupra stării de rezonanţă, stabilindu-se adevărul ştiinţific pe baza concepţiilor materialiste deterministe.

În continuare, în capitolele II—VI se examinează două probleme de primă importanţă ale teoriei metalelor, teoria fizică a structurii fazelor din aliaje şi cinetica formării fazelor metalice solide, din stare lichidă sau gazoasă. În aceste capitole ca şi în capitolele VIII şi IX în care se examinează transformările de fază în stare solidă, problemele abordate sînt tratate pe baza concepţiilor termodinamice ale proceselor care au loc în aliaje, actualizate şi generalizate cu cele mai noi cuceriri ale fizicii statistice şi cineticii fizice.

Acestor probleme li se dă importanţa cuvenită; capitolele respective cuprinzînd un material deosebit de bogat, interpretat în lumina celor mai moderne teorii, sînt expuse şi discutate pe larg, lucrările din ultimii cinci ani, ale oamenilor de ştiinţă sovietici şi străini, consacrate problemelor respective.

Problemele importante: cristalizarea aliajelor heterogene, structura cristalelor reale, mişcarea termică a atomilor în cristale metalice, transformarea martensitică etc. capătă o tratare amănunţită, căutîndu-li-se o rezolvare în lumina ultimelor cercetări.

Progresul realizat de metalurgia fizică în ultimii ani, este cel mai bine marcat prin introducerea în această ediţie a capitolelor VII şi X, consacrate deformării plastice, restabilirii şi recristalizării şi respectiv structurii şi rezistenţei aliajelor. Aceste capitole reflectă progresul remarcabil pe care l-a făcut teoria fizică a plasticităţii şi rezistenţei metalice, care a devenit astăzi domeniul de cercetare teoretică şi experimentală de cea mai mare importanţă şi cele mai largi perspective. Studiul structurii şi proprietăţilor materialelor metalice deformate plastic, a intrat în ultimii ani într-o nouă fază, datorită introducerii metodelor fizice moderne de cercetare. Pe această linie în carte sînt expuse şi comentate aspecte ale acestei probleme prezentate la conferinţa unională pentru studiul structurii materialelor metalice (1953). Unor probleme ca: refractaritatea, fluajul, mecanismul de durificare prin transformări de fază şi deformare plastică, care au căpătat în ultima vreme o importanţă teoretică şi practică deosebită, li se stabileşte locul cuvenit între problemele metalurgiei fizice, trasîndu-se, în lumina concepţiilor moderne, căile de rezolvare.

Prin tratarea celor mai importante probleme ale teoriei structurii metalelor, cartea reprezintă cea mai completă bază pentru studiul teoretic al structurii materialelor metalice, prin sistematizarea materialelor şi nivelul la care este redactată, lucrarea reflectă în modul cel mai clar legătura tot mai strînsă care se stabileşte între metalurgia fizică şi alte ştiinţe ca fizica şi chimia fizică.

T. Dulămiţă

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POȘTALE
PRIN FACTORII POȘTALI ȘI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ȘI INSTITUȚII

1.000

E R A T A

Pagina	rîndul	în loc de:	se va citi:
15	4 de jos	fluidizant,	fluidizat
27	12 » »	1% magneziu	1% zinc
43	2 » »	mişcare	micşorare
44	9 de sus	F_5	F_e
66	15 » »	$\ldots PO_2 \ldots$	$\ldots P_{O_2}$
75	14 de jos	Mg.O 38 – 29,5%	MgO 38–39,5%
96	16 » »	$\ldots n\ CO_3MgO \ldots$	$\ldots n\ CO_3Mg \ldots$
97	8–14 de jos, col. 3	6	8
97	29–30 de jos, col. 15	I reducere II tratare CO_2	I tratarea CO_2 II reducere
121	5 de sus	silitră	silită
126	15 de jos	metodele	metalele
145	3, 5, 7, 9 de jos	из $x-15$;	IIIX – 15;
146	3, 6, 7, 9 de jos	ш H–15;	IIIX – 15;
150	15 » »	$\ldots N e^{-k_x \int_0^t \varphi_x N dt}$	$\ldots N e^{-k_x \int_0^t \varphi_x N dt}$
157	tabl. mic nenumerotat	$10^3\ K$	$10^3\ K_i$
169	12 de sus, col. 5	explr.	exper.
175	fig. 1 în ordonată	$M\ h\ \%$	$m\ \%$
178	6 de sus	şi $_i$(i = 1,2 , . .	şi $V_i = 1,2 \ldots$
183	4 de jos	$\frac{1}{1-n} > e_n$	$\frac{1}{1-n} > e^n$
185	12 de sus	jos,	sus,
222	13 » » col. 6	27,46	–27,46

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL I

IULIE—DECEMBRIE 1956

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil; ȘT. MANTEA; GH. VANCI; TR. DUMITRESCU; S. BERCU; I. CORNEA.

REDACȚIA: BUCUREȘTI, str. Polizu nr. 1, telefon 3.35.59

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul I, nr. 2 Iulie—decembrie 1956

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

L. SOFRONI, Curbele de răcire ale fontei cu grafit nodular 241
B. ROTENŞTEIN, Contribuţie la studiul proprietăţilor oţelului de construcţii slab aliat pe bază de mangan-molibden 261

METALURGIE EXTRACTIVĂ

TRAIAN TR. NEGRESCU, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. IV. Influenţa adauselor de MgO asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—Al_2O_3, în stare lichidă, la 1525 şi 1575°C. . . . 283
AL. LUPU şi L. GRIGORIU, Contribuţii la problema extragerii niobiului şi tantalului din minereuri din R.P.R. 297
L. GRIGORIU şi I. SEBASTIAN, Recuperarea bioxidului de sulf din gazele sărace de la metalurgia neferoasă. Nota I. 305

METALURGIA PULBERILOR

G. DAN, O. ŞTEFAN şi A. PROTOPOPESCU, Studii experimentale în vederea stabilirii condiţiilor de obţinere a fierului poros pentru cuzineţi 325

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

R. MICULESCU, S. BERCU, R. FISCHGOLD şi I. DRĂGAN, Contribuţii la rezolvarea problemei laminării tablelor subţiri din oţel refractar 339

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

GH. VANCI, TH. POPA şi I. ION, Contribuţii la problema valorificării cromitelor sărace din Banat 349
C. SUPERCEANU, Studiu microscopic al zgurilor cuprifere din haldele vechi din Banat 353
AL. BRANISKI, V. SINIANSKY şi C. CLEPER, Produse refractare termoizolante din zguri metalurgice 369

ENERGIE ATOMICĂ

ŞT. MANTEA, Metalurgia şi energia atomică 379

RECENZII ŞI INFORMAŢII 399

NOTE 399

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome I, n° 2 Juillet—décembre 1956

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

L. SOFRONI, Courbes de refroidissement de la fonte à graphite nodulaire . . 241

B. ROTENŞTEIN, Contribution à l'étude des propriétés de l'acier de construction faiblement allié, à base de manganèse-molybdène 261

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. IV. Influence des additions de MgO sur le pouvoir désulfurant des laitiers du système $SiO_2—CaO—Al_2O_3$, à l'état liquide, aux températures de 1525°C et 1575°C 283

AL. LUPU et L. GRIGORIU, Contribution au problème de l'extraction du niobium et du tantale des minerais de la République Populaire Roumaine 297

L. GRIGORIU et I. SEBASTIAN, Récupération du bioxyde de soufre des gaz pauvres de la métallurgie non ferreuse. Note I. 305

MÉTALLURGIE DES POUDRES

G. DAN, O. ŞTEFAN et A. PROTOPOPESCU, Etudes expérimentales en vue de déterminer les conditions pour obtenir du fer poreux pour coussinets 325

FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. MICULESCU, S. BERCU, R. FISCHGOLD et I. DRĂGAN, Contribution à la résolution du problème du laminage des tôles minces d'acier réfractaire 339

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

GH. VANCI, TH. POPA et I. ION, Contribution au problème de la valorisation des chromites pauvres du Banat 349

C. SUPERCEANU, Etude microscopique des laitiers cuprifères des vieilles haldes du Banat 353

AL. BRANISKI, V. SINIANSKY et C. CLEPER, Produits réfractaires thermoisolants à base de laitiers métallurgiques 369

ÉNERGIE ATOMIQUE

ŞT. MANTEA, La métallurgie et l'énergie atomique 379

COMPTES RENDUS ET INFORMATIONS 389

NOTES 399

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том I, № 2 Июль—декабрь 1956

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Л. СОФРОНИ, Кривые охлаждения чугуна с шаровидным графитом . . 241

Б. РОТЕНШТЕЙН, К исследованию свойств низколегированной конструкционной марганцево-молибденовой стали 261

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Т. Т. НЕГРЕСКУ, Обессеривающая способность доменных шлаков. IV. Влияние добавок MgO на обессеривающую способность шлаков системы SiO_2—CaO—Al_2O_3 в жидком состоянии при температурах 1525°C и 157 °C 283

А. ЛУПУ и Л. ГРИГОРИУ, К вопросу извлечения ниобия и тантала из руд РНР 297

Л. ГРИГОРИУ и И. СЕБАСТИАН, Регуперация сернистого ангидрида из бедных газов цветной металлургии. Сообщение I 305

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Г. ДАН, О. ШТЕФАН и А. ПРОТОПОПЕСКУ, Опытные исследования с целью установления условий получения пористого железа для вкладышей 325

ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Р. МИКУЛЕСКУ, С. БЕРКУ, Р. ФИШГОЛЬД и И. ДРЭГАН, К вопросу прокатки тонких листов из аустенитной стали 339

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. ВАНЧИ, Т. ПОПА и И. ИОН, К вопросу использования бедных хромитов Баната 349

К. СУПЕРЧАНУ, Микроскопическое исследование медьсодержащих шлаков из старых отвалов в Банате 353

А. БРАНИСКИ, В. СИНИАНСКИ и К. КЛЕПЕР, Теплоизоляционные огнеупорные изделия из металлургических шлаков 369

АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ

Ш. МАНТЯ, Металлургия и атомная энергия 379

РЕЦЕНЗИИ И ИНФОРМАЦИИ 389

ЗАМЕТКИ 399

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIE FIZICĂ

CURBELE DE RĂCIRE ALE FONTEI CU GRAFIT NODULAR

DE

L. SOFRONI

Analiza termică, atît la fontele cu grafit lamelar, cît şi la cele cu grafit nodular, se foloseşte cu succes la studierea proceselor lor de solidificare (la determinarea temperaturii şi vitezei de formare a componenţilor structurali, cantităţii lor aproximative etc.), pe baza căreia se pot construi izochronele, care indică gradientul de temperatură în secţiunea piesei turnate, în funcţie de timp şi izotermele, care arată momentul la care diferitele puncte din secţiunea piesei ating o temperatură dată. Pe baza izochronelor şi izotermelor, se pot construi diagrame, care arată amploarea şi poziţia zonei solidificate la temperaturi diferite, adică începutul şi sfîrşitul solidificării în diferitele secţiuni ale piesei turnate.

Cu ajutorul călirii şi analizei structurale, se pot construi curbele izoeutectice (curbele corespunzătoare unui procent dat constant de fază solidă, în funcţie de poziţie şi timp). Prin compararea izotermelor şi izoeutecticelor se poate studia transformarea eutectică în piesele turnate.

Cunoaşterea diagramelor de solidificare ale diferitelor piese turnate din fontă cu grafit nodular are o importanţă foarte mare pentru practică, întrucît se poate cunoaşte şi combate formarea golurilor de retasură, porozităţii şi segregării atît de frecvente la aceste piese. Pe baza curbelor de răcire, ne putem de asemenea face o reprezentare despre transformările de fază la temperaturi mai joase decît cele eutectice (solidificarea eutecticului fosforos, transformarea eutectoidă etc.).

În literatură nu există o părere comună asupra caracterului curbelor de răcire ale fontei cu grafit nodular.

I. C. H. Hughes [1], studiind curbele de răcire atît la fontele cenuşii, cît şi la cele cu grafit nodular, modificate şi nemodificate cu ferosiliciu, constată că transformarea eutectică la fontele cu grafit nodular are loc la o subrăcire, care atinge 27°C pentru cele modificate cu FeSi şi 40°C, pentru cele nemodificate cu FeSi (în comparaţie cu fontele cenuşii cu o compoziţie chimică identică).

Pe curbele de răcire ale tuturor fontelor (în afară de cele cu grafit nodular modificate cu FeSi) se observă o recalescenţă după începutul cristalizării eutectice, care se remarcă mai ales la fontele cu grafit nodular nemodificate cu FeSi şi la fontele albe. Fontele cenuşii modificate cu FeSi prezintă o recalescenţă mică ceea ce se explică, probabil, prin acţiunea de inoculare a adaosului de FeSi.

A. Wittmoser [2] și [3] consideră că transformarea eutectică la fontele cu grafit nodular hipoeutectice și eutectice are loc la un grad de subrăcire mare și într-un interval însemnat de temperatură (20—40°C și chiar mai mult), ceea ce înseamnă că la curbele de răcire ale fontelor cu grafit nodular nu se observă un palier orizontal corespunzător transformării eutectice, ci doar unul înclinat. De aceeași părere sînt și alți cercetători [4], [5] și [6]. E. Scheil [6], determinînd acest interval pentru fontele sintetice tratate cu ceriu l-a găsit egal cu 50—60°C, iar pentru fontele tehnice (cu 3,5% C și 3,0% Si), tratate cu 1% $MgNi_2$, l-a găsit egal cu 54°C; prin aceasta începutul cristalizării eutectice a avut loc la 1160°C, iar sfîrșitul — la 1106°C.

După părerea lui Iu. Taran-Jovnir [7], în fontele hipoeutectice cu grafit nodular transformarea eutectică are loc într-un interval mare de temperatură (30°—40°C) și la un grad de subrăcire mare; cu cît este mai mic conținutul de Mg în fontă, cu atît este mai mic și intervalul de temperatură al transformării eutectice, iar durata acestei transformări se micșorează aproximativ de două ori.

H. Morrogh și W. J. Williams [8] prin cercetarea cristalizării aliajelor Co—C tratate cu SiCa și fontei cenușii tratate cu ceriu, n-au observat nici un interval de temperatură la cristalizarea eutectică, ci doar o subrăcire de 20—25°C.

R. P. Dunphy și W. S. Pellini [9] și [10] consideră că între curbele de răcire ale fontei cenușii și fontei tratate cu Mg nu există nici o deosebire importantă, în afară de o mică subrăcire (de circa 5°C), care se observă la transformarea eutectică a fontei cu grafit nodular.

În lucrarea de față s-a studiat caracterul curbelor de răcire ale fontelor cu grafit nodular în funcție de forma grafitului și de compoziția chimică.

Topirea fontei s-a făcut într-un cuptor de înaltă frecvență de 35 kg, cu căptușeală acidă și într-un cubilou cu o productivitate de 4,5 t/h. Modificarea fontei s-a efectuat cu un amestec din 10%—15% strunjitură de Mg și 85—90% FeSi (45% Si); cantitatea de amestec a fost de 2% din greutatea fontei modificate, ceea ce corespunde unei cantități de 0,3% Mg. Introducerea amestecului în fonta lichidă s-a făcut cu ajutorul clopotelor obișnuite. Temperatura fontei înainte de modificare a fost 1 380—1 450°C.

Pentru explicarea curbelor de răcire ale fontei cu grafit nodular s-a efectuat înregistrarea curbelor termice de răcire a mai multor fonte cu grafit nodular cu ruptură cenușie și albă, iar pentru comparație s-a înregistrat și pentru fontele cenușii (prin fonte cu grafit nodular cu ruptură albă înțelegem fonta, în care aproape întreaga cantitate de carbon se găsește în stare legată, sub formă de cementită liberă, iar prin fonta cu grafit nodular cu ruptura cenușie — fonta în care lipsește cementita liberă).

Curbele termice de răcire s-au înregistrat cu ajutorul unui potențiometru autoînregistrator, folosindu-se probe cu secțiunea de 20 × 30 mm și lungimea de 300 mm, întrebuințate pentru determinarea contracției liniare. Termocuplul de platină — platină rodiu, a cărui sudură s-a protejat cu o capsulă de cuarț cu diametru de 4,5 mm, s-a introdus în formă înaintea turnării fontei. Cîteva înregistrări s-au efectuat cu termocuplul gol, neprotejat. Potențiometrul s-a etalonat după temperatura de solidificare a nichelului, cuprului, zincului, plumbului și clorurii de sodiu. Curbele de răcire s-au înregistrat la turnarea probelor în forme crude și uscate, pentru fonte

cenușii și cu grafit nodular cu un echivalent în carbon variind între 3,86% și 5,13%.

În figura 1 sînt arătate cîteva curbe tipice de răcire ale fontelor cenușii și cu grafit nodular, cu ruptură cenușie și albă. Compoziția chimică a acestor fonte și valorile punctelor critice ale curbelor de răcire, sînt arătate în tabloul nr. 1. Din aceste date se vede că transformarea eutectică la fontele eutectice cu grafit nodular, în comparație cu fontele cenușii obișnuite, are loc la un grad mare de subrăcire, care constituie 20—40°C. Fontele cenușii și cu grafit nodular cu ruptura cenușie prezintă pe curbele de răcire un palier

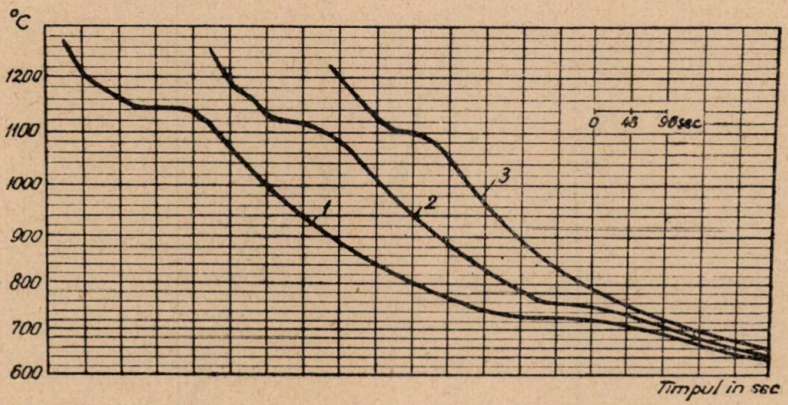


Fig. 1. — Curbele de răcire tipice ale fontei cenușii și cu grafit nodular. *1* — fontă cenușie ; *2* — fontă cu grafit nodular cu ruptură cenușie ; *3* — fontă cu grafit nodular cu ruptură albă.

eutectic aproape orizontal și bine definit, a cărui durată la fontele cu grafit nodular este întotdeauna mai mică decît la fonta cenușie. Cu toate acestea palierul eutectic la fontele cu grafit nodular aproape întotdeauna arată o tendință spre înclinare.

Tabloul nr. 1

Fonte	Compoziția chimică în %						$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ în %	$C+Si$ în %	Punctele critice			
	C	Si	Mn	P	S	Mg			T_c	τ_c	T_s	τ_s
Cenușie	3,27	2,96	0,51	0,193	0,036	—	4,32	5,63	1146	61	730	111
Cu grafit nodular (ruptura cenușie)	3,20	3,15	0,55	0,221	0,013	0,074	4.33	6,35	1120	46	760-745	60
Cu grafit nodular (ruptura albă)	3,35	2,65	0,40	0,060	0,011	0,094	4,25	6	1110 1090	încl.	i.760	încl.

În tabloul de față și următoarele însemnăm :
1. T_c = temperatura transformării eutectice în °C.
2. τ_c = durata transformării eutectice în secunde.
3. T_s = temperatura transformării eutectoide în °C.
4. τ_s = durata transformării eutectoide în secunde.

încl. = înclinare.
i. = inflexiune.

Sfîrșitul palierului eutectic la fontele cu grafit nodular se termină cu o curbură mare (fig. 2).

Palierul eutectic scurt și cu sfîrșitul mai puțin clar conturat la fontele cu grafit nodular, nu se poate explica prin faptul că transformarea eutectică în aceste fonte are loc în mod lent, datorită difuziei carbonului prin stratul (inelul) de austenită, ce înconjoară grafitul nodular [11], [12] și [13]. Din contră, curbele de răcire și mai ales tendința spre solidificare cu structură albă a acestei fonte, arată că transformarea eutectică are loc mult mai repede, decît în fonta cenușie, ca și cum vitezele de răcire

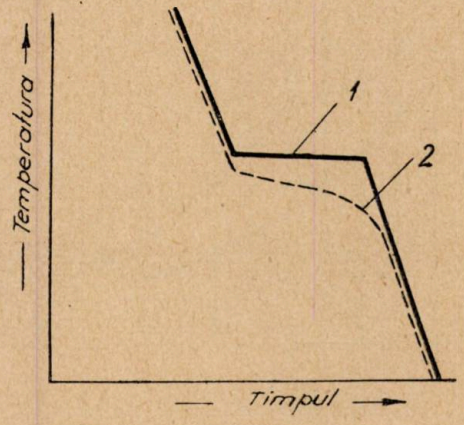


Fig. 2. — Schema palierului eutectic la fonta cenușie (*1*) și cu grafit nodular (*2*).

în timpul acestei transformări ar fi mari. Acest caracter al palierului eutectic de la fontele cu grafit nodular se explică prin faptul că gradul de grafitizare a acestor fonte în timpul transformării eutectice este mult mai mic decît la fontele cenușii cu aceeași compoziție chimică. Cu cît gradul de grafitizare este mai mic și, deci, cantitatea de ledeburită este mai mare în timpul solidificării, cu atît palierul eutectic își schimbă mai mult caracterul său, trecînd de la cel orizontal la unul înclinat, fapt ce se observă de obicei la fontele albe (fig. 1, curba 3).

Palierul eutectic aproape orizontal sau înclinat de pe curbele de răcire ale fontelor cu grafit nodular, (ca și în cazul fontelor cenușii) corespunde transformării eutectice, cînd cea mai mare parte a fazei lichide se descompune în constituenții structurali eutectici: faza lichidă → austenită + grafit; austenită + cementită; austenită + grafit + cementită, prin aceasta procesul de transformare eutectică avînd un caracter de difuziune.

Palierul eutectic corespunde în mod practic începutului și sfîrșitului transformării eutectice. La temperaturi mai joase decît cele eutectice, practic nu mai are loc nici o transformare eutectică, deoarece fazele lichide rămase nesolidificate (de exemplu *S*-ledeburită, care constă din MnS + FeS + austenită + cementită și se solidifică pe la 1120—1130°C [14] și eutecticul fosforos, care constă din austenită + cementită + fosfură de fier și se solidifică pe la 920—930°C [15]) sînt în cantități mici și se solidifică sub formă de eutectic.

De obicei, palierul eutectic orizontal de pe curbele de răcire are loc atunci cînd viteza de transformare eutectică este într-atît de mare, încît cantitatea de căldură latentă de cristalizare degajată în unitatea de timp este egală cu cantitatea de căldură consumată prin răcire. În cazul fontelor, în afară de viteza de transformare eutectică, o mare influență o are și felul constituenților formați și în special grafitul și cementita. În cazul transformării eutectice după schema $L \rightarrow A + G$, se dezvoltă o cantitate de căldură mai mare decît în cazul transformării $L \rightarrow A + C$, fenomen evidențiat de curbele de răcire ale fontelor cu ruptură cenușie și albă.

Fontele cu grafit nodular cu ruptura albă, arată pe curbele de răcire o lipsă a unui palier eutectic orizontal și un însemnat interval de temperatură, corespunzător transformării eutectice. Din acest motiv se poate presupune că cercetătorii mai sus amintiți [1]—[6] au folosit probe de dimensiuni mici, care după răcire prezentau o ruptură albă.

Recalescența se observă numai la fontele cenușii și atunci valoarea ei nu este prea însemnată, în timp ce la fontele cu grafit nodular ea nu a fost remarcată în experiențele noastre.

Înclinarea curbelor de răcire între transformările eutectice și eutectoide la fontele albe, este mai mare decît la fontele cenușii și cu grafit nodular cu ruptura cenușie. Căderea de temperatură în intervalul 800—1000°C la fontele albe constituie 90°—100°C/min., iar la fontele cu grafit nodular cu ruptura cenușie și la fontele cenușii obișnuite 60°—80°C. Viteza redusă de răcire la fontele cu ruptura cenușie în intervalul de temperatură dat, se explică prin separarea grafitului, care este însoțită de o degajare de căldură [16].

Transformarea eutectoidă la fonta cu grafit nodular cu ruptura cenușie, se exprimă pe curbele de răcire printr-un palier mai puțin conturat și cu o durată mai mică decît la fontele cenușii, deoarece cantitatea de ferită și gradul de grafitizare în intervalul eutectoidic de temperatură sînt mai mici la fontele cu grafit nodular, decît la fontele cenușii de compoziție identică.

La fontele albe, transformarea eutectoidă se exprimă pe curbele de răcire doar printr-o înclinare la temperaturi de 760—800°C.

Prin micșorarea vitezei de răcire a fontelor (turnate în forme uscate și închise), palierele eutectice și eutectoide devin mai nete, durata lor crește, însă diferența arătată mai sus dintre curbele de răcire ale fontelor cenușii și cele cu grafit nodular, continuă să existe (tabloul nr. 2).

Aceste particularități ale curbelor de răcire ale fontelor cu grafit nodular de compoziție eutectică sînt caracteristice și pentru fontele hipo- și hipereutectice, tratate cu magneziu, după cum se va vedea mai jos.

Caracterul deosebit al curbelor de răcire la fontele tratate cu magneziu este în legătură cu formarea grafitului nodular. Îndată ce forma grafitului se schimbă, cu alte cuvinte în structură apare grafit sub formă nenodulară (din cauza unei cantități insuficiente de magneziu conținut în fontă), curbele de răcire ale fontelor cu grafit nodular capătă un caracter asemănător cu cel al fontelor cenușii și se deosebesc puțin de acestea din urmă (tabloul nr. 3).

Schimbarea caracterului curbelor de răcire, și a formei grafitului, se observă foarte bine la menținerea îndelungată la temperaturi înalte a fontei lichide tratate cu magneziu, cînd conținutul de magneziu scade mai jos de 0,03%. Noi am înregistrat curbele de răcire la o serie de probe cu dia-

metrul de 40 mm și înălțime de 120 mm, turnate în forme uscate înainte de tratarea fontei cu magneziu, după tratarea cu magneziu precum și la probe identice luate la intervale de 10—15 minute în timpul menținerii fontei cu grafit nodular în cuptor la temperaturi de 1350°C. Compoziția chimică a fontei după tratarea cu magneziu a fost : 3,23% C, 3,04% Si, 0,60% Mn, 0,08% P, 0,008% S, 0,045% Mg. Rezultatele acestei experiențe (tabloul nr. 4 și fig. 3) arată că pe măsura evaporării magneziului,

Tabloul nr. 2

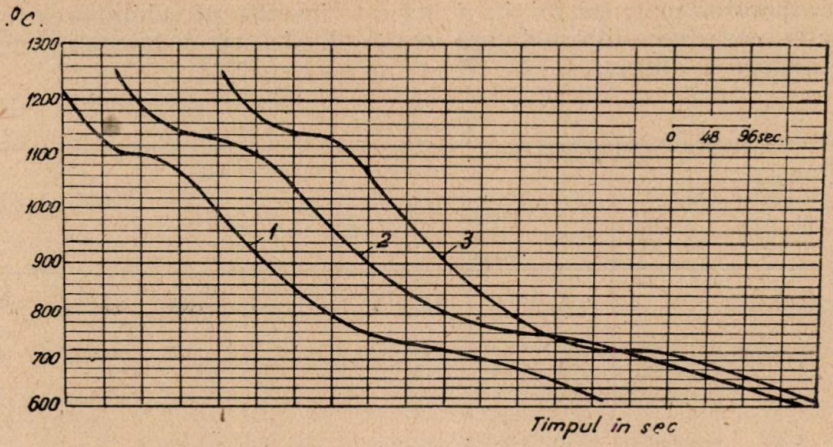
Nr. șarjei	Compoziția chimică în %							$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ în %	H_B	C+ Si în %	Punctele critice			
	C_{total}	C_{grafit}	Si	Mn	P	S	Mg				T_c	τ_c	T_s	τ_s
Fonte cenușii														
112	3,30	2,96	2,52	0,58	0,078	0,030	—	4,17	156	5,82	1130	122	735	130
110	3,65	3,00	2,56	0,79	0,072	0,028	—	4,53	163	6,65	1135	129	720	140
114	3,60	2,90	3,44	0,84	0,085	0,035	—	4,77	111	7,04	1150	135	750	144
115	3,10	3,06	5,28	0,78	0,090	0,022	—	4,89	149	8,38	1160	148	i.860	încl.
Fonte cu grafit nodular														
113	3,28	1,47	2,80	0,43	0,068	0,014	0,080	4,23	341	6,08	1110	64	790-	încl.
103	3,00	2,75	3,58	0,81	0,110	0,009	0,062	4,24	269	6,58	1120		760	
108	3,50	2,50	3,71	0,82	0,063	0,011	0,040	4,75	246	7,21	1112	67	780	70
106	2,95	2,60	5,60	0,82	0,070	0,011	0,051	4,84	285	8,55	1130	46	755	84
											1110	încl	i.800	încl.

gradul de subrăcire la cristalizarea eutectică de pe curbele de răcire ale fontei cu grafit nodular se micșorează, durata transformării eutectice se mărește, iar sfîrșitul acestei transformări devine din ce în ce mai bine conturat.

Tabloul nr. 3

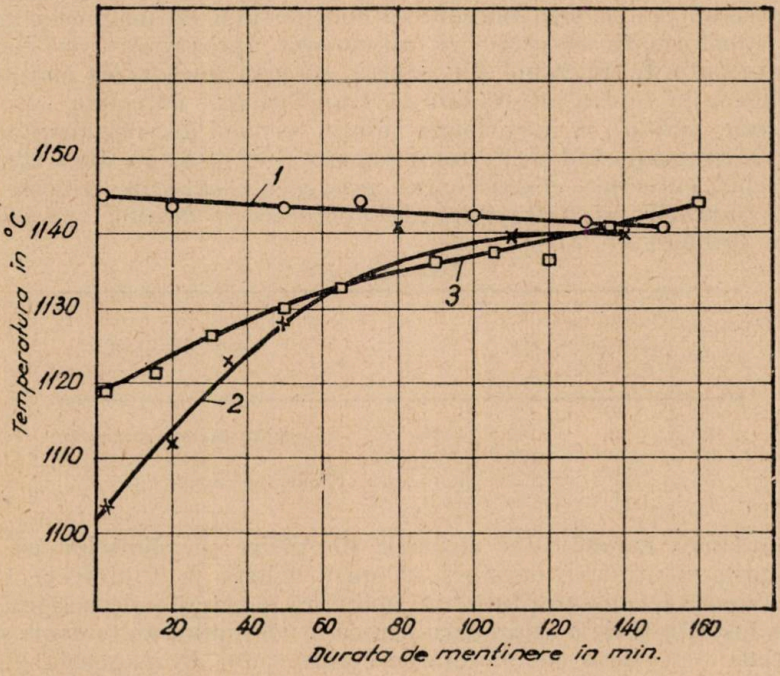
Compoziția chimică în %						$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ în %	Puncte critice				H_B	Forma grafitului
C	Si	Mn	P	S	Mg		T_c	τ_c	T_s	τ_s		
3,00	2,98	0,58	0,067	0,023	0,023	4,04	1 130	65	760	încl.	241	interdendritică + nodulară
3,56	2,85	0,81	0,092	0,034	0,020	4,53	1120	61	710	61	179	,,
3,76	2,77	0,62	0,074	0,011	0,019	4,71	1138	74	710	78	143	,,
3,50	2,80	0,67	0,090	0,028	0,010	4,46	1140	69	700	82	149	interdendritică + lamelară + nodulară
3,55	2,89	0,74	0,083	0,020	0,010	4,51	1155	69	720	76	146	,,

Cu toate acestea, oricît de îndelungată ar fi menținerea fontei lichide în cuptor, curbele de răcire nu capătă un caracter identic cu cel de la fontele cenușii cu o aceeași compoziție chimică, în sensul că întotdeauna sfîrșitul palierului eutectic va fi mai puțin distinct decît la fontele cenușii inițiale. Aceasta se explică prin faptul că forma grafitului, chiar după o menținere îndelungată, nu va fi niciodată lamelară, așa cum se prezintă grafitul din fonta cenușie inițială.



a

Fig. 3. — *a*) Schimbarea caracterului curbelor de răcire ale fontei cu grafit nodular în funcție de timpul de menținere a ei în cuptor la 1350°C. *1* — înainte de menținere ; *2* — după 40 minute ; *3* — după 80 minute.



b

b) Schimbarea temperaturii eutectice în funcție de menținere. *1* — fontă cenușie ; *2* — fontă hipoeutectică cu grafit nodular ; 3 — fontă hipereutectică cu grafit nodular.

Evaporarea magneziului din fontă este însoțită de schimbarea formei grafitului, care trece din nodulară în interdendritică și lamelară (fig. 4). Date analoge a obținut și A. Wittmoser [3].

Tabloul nr. 4

Nr. probei	Durata de menținere în min.	Compoziția chimică în %			H_B	Puncte critice				Forma grafitului
		Mg	C_{grafit}	C_{grafit} din C_{total}		T_c	τ_c	T_s	τ_s	
1	Înainte de modif.	—	3,00	93	163	1148	122	735	190	lamelară
2	După modif.	0,045	2,06	64	278	1105	42	750	încl.	nodulară
3	10	0,029	2,48	77	215	—	—	—	—	
4	20	0,016	2,79	86	173	—	—	—	—	nodulară + interdendritică
5	30	0,010	2,70	86	170	—	—	—	—	,,
6	40	0,009	2,90	90	180	1138	61	760	65	,,
7	60	urme	3,00	95	—	1145	—	—	73	,,
8	80	urme	3,20	99	111		69	720	73	interdendritică
9	130	urme	3,15	97	124		—	—	—	interdendritică + lamelară

Așadar, pe măsura apariției grafitului lamelar în structura fontei cu grafit nodular, caracterul curbelor de răcire se apropie de cel al curbelor de răcire ale fontelor cenușii. În experiențele noastre nu s-a confirmat de loc părerea [7] că prin micșorarea conținutului de magneziu în fontă durata transformării eutectice se micșorează aproximativ de două ori. Datele obținute de noi arată din contră, că prin micșorarea conținutului de magneziu în fontă, crește durata transformării eutectice.

Trebuie arătat că menținerea fontei cenușii de compoziție asemănătoare, în aceleași condiții de temperatură și durată, nu duce la mărirea transformării eutectice, ci din contră, provoacă o oarecare creștere a gradului de subrăcire și o tendință de micșorare a duratei transformării eutectice (tabloul nr. 5).

Tabloul nr. 5

Nr. probei	Durata de menținere în min.	H_B	T_c	τ_c	T Forma grafitului
1	0	147	1145	120	lamelară, lamele grosolane
2	20	155	1142	118	,,
3	50	136	1143	121	lamelară, lamele fine
4	80	160	1137	112	,,

Schimbarea caracterului curbelor de răcire ale fontelor cu grafit nodular prin menținerea acestora în stare lichidă în cuptor la 1350°C, datorită trecerii formei grafitului din nodulară în interdendritică sau lamelară, este însoțită și de o schimbare bruscă a volumului de retasuri și dilatării inițiale *) : o dată cu micșorarea conținutului de magneziu în fontă

*) Contracția liniară liberă a fost măsurată cu aparatul ing. I. F. Bolșakov [17], iar volumul de retasuri cu ajutorul conurilor cu diametrul bazei de 150 mm și înălțimea de 200 mm, turnate în miezuri cu vîrful în jos.

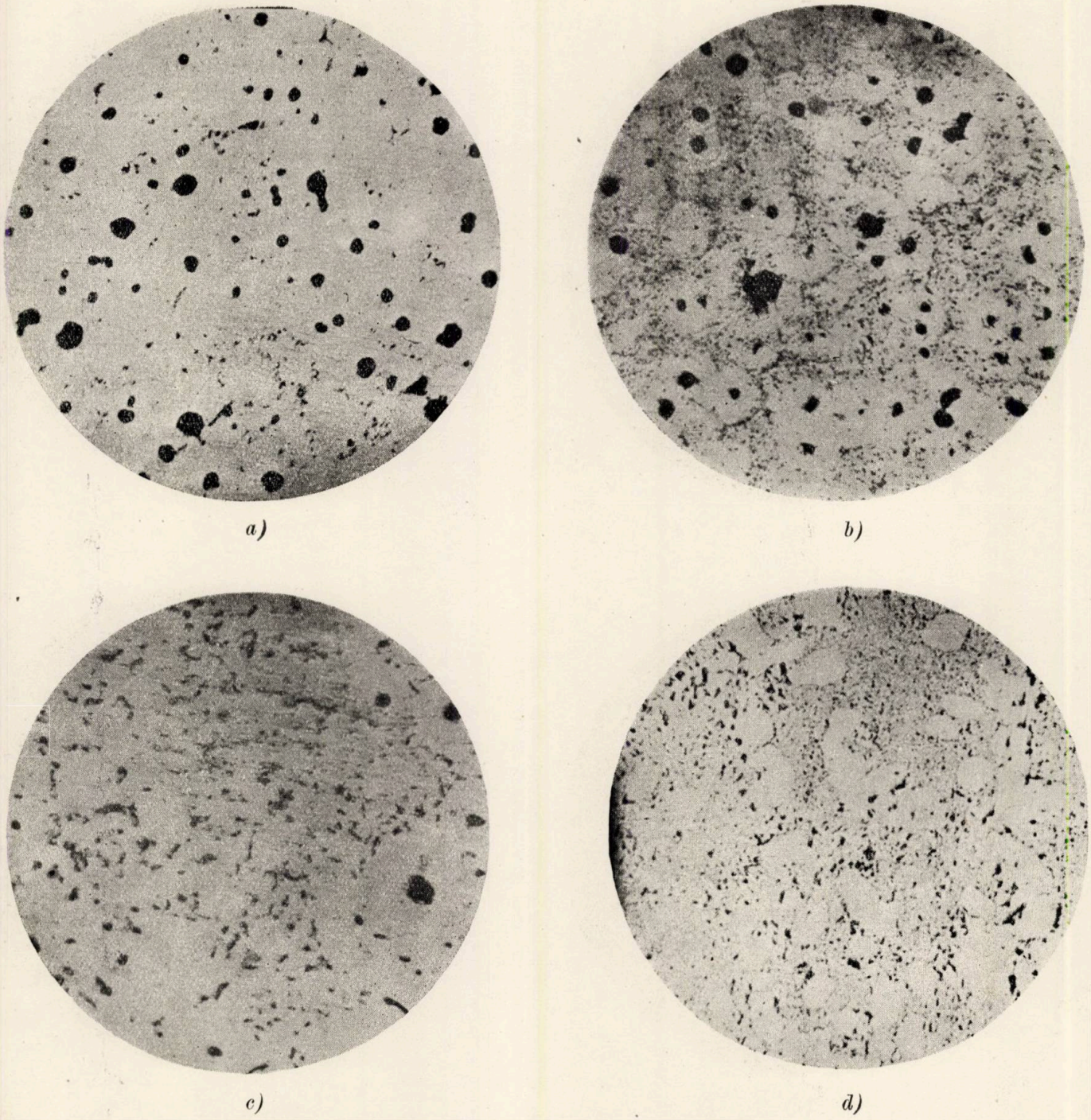
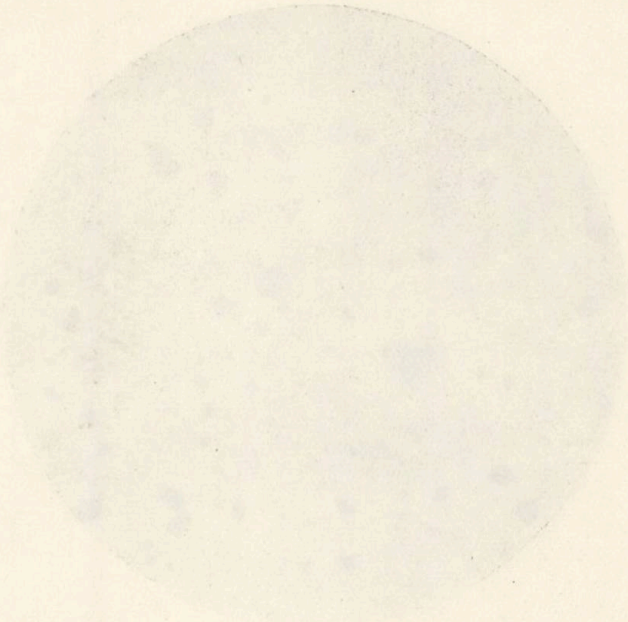
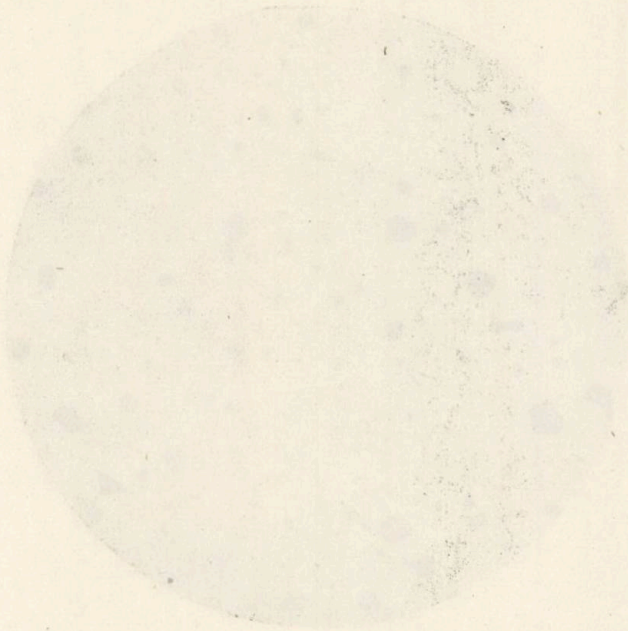
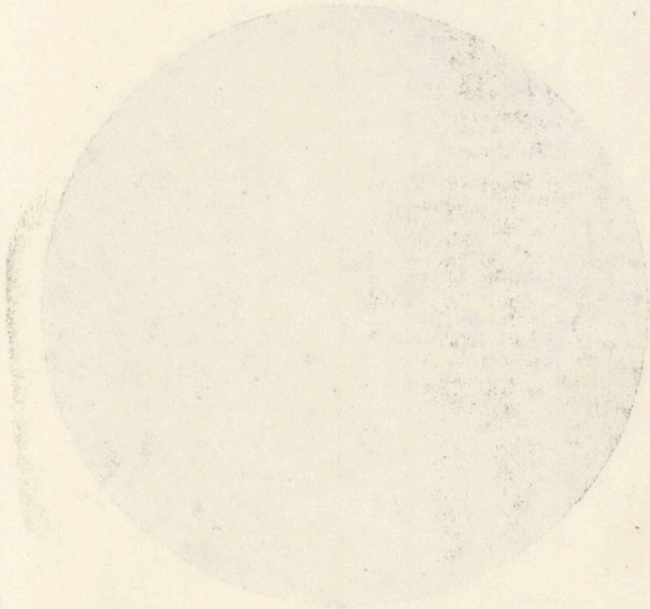


Fig. 4. — Structura fontei cu grafit nodular la menţineri diferite ale ei în cuptor (× 100, neatacată). *a* — înainte de meţinere. *b*, *c*, *d* — după 40, 80 şi 130 minute.







și a numărului nodulelor de grafit din structură, volumul de retasuri și dilatarea inițială ale fontelor tratate cu magneziu (hipo- și hipereutectice) se micșorează (tabloul nr. 6). Menținerea fontei cenușii în stare lichidă în cuptor nu determină schimbări însemnate ale acestor parametri.

Tabloul nr. 6

Durata de menținere în min	Magneziu %	Volumul de retasuri în %	Dilatarea inițială în %
0	0,045	7,62	0,684
20	0,036	4,85	0,210
40	0,016	3,16	0,180
60	0,009	2,59	0,120
80	urme	2,60	0,088
130	urme	2,31	0,075

Așadar, din aceste date reiese că atît caracterul deosebit al curbelor de răcire, cît și schimbarea sa în funcție de forma grafitului din fonta tratată cu magneziu se explică prin aceea că procesul de grafitizare din aceste fonte are loc într-un mod diferit în raport cu cel din fontele cenușii. Cu cît grafitizarea are loc mai puțin în intervalul eutectic de temperatură cu atît este mai mare gradul de subrăcire la transformarea eutectică și mai puțin evidentă și mai scurtă linia orizontală a palierului eutectic de pe curbele de răcire. Pe de altă parte, gradul de grafitizare mic în timpul transformării eutectice determină un volum mare de retasuri și o dilatare inițială apreciabilă. De aici rezultă că în fontele cu grafit nodular grafitizarea în stare lichidă, în timpul transformării eutectice, este mult mai puțin dezvoltată, decît în cazul fontelor cenușii și are loc în mare parte în stare solidă, la temperaturi subeutectice, fenomen confirmat și de alte izvoare [18].

Cu cît se formează mai puțină ferită în timpul transformării eutectoide, cu atît linia palierului eutectoidic este mai puțin evidentă și mai înclinată. De aici rezultă că la fontele cu grafit nodular, gradul de grafitizare în timpul transformării eutectoide este mai mic, decît la fontele cenușii, cu alte cuvinte transformarea austenită → ferită este oarecum înfrînată la fontele tratate cu magneziu. Așa se explică faptul că în practică este cu mult mai greu de obținut o structură feritică în piesele turnate din fontă cu grafit nodular, decît la cele din fontă cenușie, în aceleași condiții de compoziție chimică și viteză de răcire. Aceasta se vede și din aceea că dilatarea din timpul transformării eutectoide este întotdeauna mai mică la fontele cu grafit nodular, decît la fontele cenușii (tabloul nr. 7).

Caracterul curbelor de răcire al fontelor cu grafit nodular reflectă bine tendința acestei fonte de a cristaliza cu structură albă. Este cunoscut [19] și [20] că în fontele albe transformarea eutectică are loc la un grad mare de subrăcire, care depășește cu mult pe acela de la fontele cenușii, iar palierul eutectic la fontele cu grafit interdendritic este întotdeauna plasat mai jos decît la fontele cu grafit lamelar [21].

Prin mărirea gradului de subrăcire, caracterul structurilor eutectice se schimbă treptat : grafitul lamelar este înlocuit de cel interdendritic, cel interdendritic de cel nodular, iar cel nodular de ledeburită. Este de asemenea cunoscut că prin mărirea gradului de subrăcire, structura ledebu-

ritică se schimbă : ledeburita obișnuită este înlocuită cu cea aciculară, apoi de cea penată și, în sfîrșit, de ledeburita în formă rotundă.

Schimbarea caracterului structurilor eutectice datorită măririi gradului de subrăcire, se observă nu numai la fonte, dar și la silumine și alte

Tabloul nr. 7

C	Si	Mn	P	S	Mg	Dilatarea în timpul transformării eutectoidice
			Fonte cenușii			
3,52	2,83	0,63	0,08	0,085	—	0,232
3,20	3,36	0,75	0,09	0,12	—	0,256
3,00	4,12	0,70	0,110	0,090	—	0,325
2,90	5,35	0,78	0,090	0,120	—	0,362
			Fonte cu grafit nodular			
3,36	2,97	0,45	0,16	0,009	0,051	0,038
3,28	3,28	0,60	0,11	0,012	0,045	0,041
2,97	4,32	0,64	0,09	0,008	0,057	0,040
2,82	5,60	0,62	0,09	0,010	0,053	0,063

aliaje. Prin modificarea siluminului cu 0,05% Na, transformarea eutectică are loc la o temperatură cu 17° mai mică decît cea de echilibru, iar concentrația siliciului în eutectic se mută brusc în direcția unui conținut mai ridicat de siliciu [22].

Subrăcirea la cristalizarea eutectică a fontelor (în condiții identice) depinde de viteza de răcire, de conținutul elementelor, care formează carburi și de tensiunea superficială a fontei lichide. Întrucît fontele cu grafit nodular au întotdeauna un grad mai mare de subrăcire decît fontele cenușii, se poate presupune că factorul principal care determină un grad ridicat de subrăcire în timpul solidificării fontei cu grafit nodular, este tensiunea superficială.

După datele lui B. Marinček [19] la transformarea eutectică există o strînsă legătură între tensiunea superficială a fontei lichide și gradul de subrăcire : cu cît tensiunea superficială a fontei lichide este mai mare, cu atît gradul de subrăcire la care are loc cristalizarea este și el mai ridicat.

Trebuie arătat că subrăcirea determinată de supraîncălzire sau de menținerea îndelungată a fontei lichide la temperaturi înalte, se deosebește de subrăcirea determinată de tratarea fontei cu magneziu [22]. Aliajele Ni-C tratate cu magneziu nu arată nici o recalescență în timpul transformării eutectice, care este foarte caracteristică pentru aceste aliaje netratate cu magneziu. Este caracteristic că în structura acestor aliaje supraîncălzite și tratate cu magneziu, se observă dendrite primare de nichel, în timp ce aceasta nu se observă în aliajele supraîncălzite în aceeași măsură, însă netratate cu magneziu.

Datele mai sus expuse arată că natura subrăcirii în fontele tratate cu magneziu se deosebește de acea determinată de supraîncălzire la temperaturi înalte.

În momentul de față se poate considera cu precizie că solidificarea fontei cu grafit nodular, în comparație cu cea a fontei cenușii cu o com-

poziție identică, are loc la un grad de subrăcire, de 10°—40°C. Fontele cu grafit nodular cu ruptura cenușie prezintă pe curbele termice de răcire un palier orizontal, iar fonta cu ruptura albă o curbă înclinată, cu alte cuvinte la acestea din urmă cristalizarea eutectică are loc într-un larg interval de temperaturi.

Dat fiind că caracterul curbelor de răcire depinde de mulți factori (compoziția chimică a fontei, viteza de răcire, condițiile de măsurare a temperaturii etc.) s-ar putea presupune că marea diferență dintre caracterul curbelor de răcire ale fontelor cenușii și a celor cu grafit nodular, este determinată însăși de acești factori și nu de procesul cristalizării eutectice, mai ales că în fonta cu grafit nodular se observă goluri de retasură în jurul sudurii termocuplului și de aceea s-ar putea presupune că curbele de răcire reflectă nu atît procesul de solidificare a fontei, cît răcirea gazelor din golurile de retasură. Influența poziției termocuplului în probe a fost studiată de Wittmoser [2]. El a turnat în forme uscate de nisip probe cu un diametru de 40 mm și cu înălțimea de 75 mm din fontă cenușie și din fontă cu grafit nodular. Înregistrarea curbelor de răcire s-a efectuat cu ajutorul unui aparat autoînregistrator cu fotoelement în intervalul de temperatură 1300—850°C și a găsit că curbele de răcire la solidificarea fontei cu grafit nodular se deosebesc în mare măsură de cele ale fontei cenușii, atît în cazul cînd sudura termocuplului se găsește în goluri de retasură, cît și atunci cînd se găsește în locurile sănătoase ale piesei turnate.

Caracterul curbelor de răcire ale fontelor cu grafit nodular depinde în mare măsură de compoziția lor chimică.

Magneziul are o influență foarte mare asupra caracterului curbelor de răcire ale fontei cu grafit nodular. O dată cu mărirea conținutului în magneziu din fontă pînă la 0,03—0,04% (cu alte cuvinte pînă la conținutul minim necesar pentru obținerea formei nodulare a grafitului), caracterul curbelor de răcire se schimbă brusc, mai ales acea porțiune, care caracterizează cristalizarea eutectică. Prin mărirea conținutului de magneziu, peste această limită nu se observă mari schimbări în caracterul curbelor de răcire, însă pentru un conținut în magneziu mai mare de 0,09%, în structura fontei apare din ce în ce mai mult cementita liberă, iar la conținuturi de 0,10—0,11% Mg fonta devine aproape albă, cu alte cuvinte cristalizează cu structură albă. Curbele termice de răcire ale acestor fonte vor fi analoge acelora de la fontele albe (fig. 4 — curba 3). Așadar, prin mărirea conținutului de magneziu pînă la 0,12% crește gradul de subrăcire, iar curbele de răcire ale fontelor seamănă din ce în ce mai mult cu cele ale fontelor albe.

Wittmoser [3] a studiat influența carbonului și a siliciului asupra caracterului curbelor de răcire ale fontei cenușii și cu grafit nodular în intervalul de temperaturi 1450°—950°C. Probele cu diametru de 50 mm și înălțime de 30 mm s-au turnat în forme de nisip uscate. Conținutul în carbon s-a schimbat de la 1,1% și pînă la 3,9% (din 0,4 în 0,4%). Temperatura de turnare a fost 1400— 1500°C. Rezultatele experienței arată că pentru un conținut de carbon pînă la 1,5%, între curbele de răcire ale fontei cenușii și cele ale fontei cu grafit nodular, aproape că nu există nici o deosebire, afară doar că la fontele cu grafit nodular se observă o oarecare subrăcire corespunzătoare separării austenitei primare. O dată cu mărirea conținutului de carbon peste 1,5%, pe curbele de răcire apare palierul

eutectic, care la fontele cu grafit nodular în toate cazurile se găsește mai jos decît la fonta cenușie, sfîrșitul lui fiind mai puțin conturat.

Conținutul siliciului a variat între 0,05% și 2,2% (temperatura de turnare 1400—1420°C). O dată cu mărirea conținutului în siliciu, la ambele fonte se observă o creștere nu prea mare a temperaturii eutectice. Pentru un conținut în siliciu pînă la 0,2%, între curbele de răcire ale fontelor cenușii și ale celor cu grafit nodular, nu există nici o deosebire. Pentru conținuturi în siliciu mai mari de 0,2%, curbele de răcire ale fontelor cu grafit nodular prezintă un grad însemnat de subrăcire la cristalizarea eutectică, iar palierul eutectic devine din ce în ce mai înclinat iar sfîrșitul lui mai puțin conturat, în timp ce durata cristalizării eutectice crește. După părerea noastră dimensiunile mici ale probelor folosite n-au permis lui Wittmoser să dea o prezentare suficient de clară a curbelor de răcire.

Tabloul nr. 8

Nr. șarjei	Compoziția chimică în %						$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ în %	H_B în %	Punctele critice			
	C	Si	Mn	P	S	Mg			T_c	τ_c	T_s	τ_s
					Fonte cenușii							
1	3,25	2,16	0,69	0,078	0,033	—	4,00	180	1 145	67	730	76
2	3,34	2,63	0,76	0,095	0,041	—	4,25	163	1 145	69	710	82
3	3,05	2,80	0,67	0,068	0,035	—	4,01	178	1 148	57	730	86
4	3,20	3,28	0,65	0,088	0,019	—	4,32	126	1 150	76	735	85
5	3,00	3,94	0,84	0,110	0,095	—	4,34	130	1 156	82	750	76
6	2,89	4,65	0,82	0,120	0,020	—	4,47	145	1 160	80	780	70
7	2,83	5,35	0,78	0,090	0,080	—	4,64	123	1 160	95	860	51
					Fonte cu grafit nodular							
8	3,22	2,82	0,82	0,072	0,008	0,040	4,18	270	1 112	42	720	42
9	2,90	3,08	0,69	0,110	0,009	0,045	3,96	330	1 120	50	740	38
10	3,20	3,36	0,75	0,090	0,010	0,053	4,35	241	1 125	56	730	încl.
11	3,05	3,63	0,70	0,124	0,007	0,058	4,30	255	1 124	60	735	încl.
12	2,90	4,18	0,62	0,079	0,008	0,060	4,29	269	1 130	62	i. 760	încl.
13	2,82	5,60	0,64	0,090	0,010	0,053	4,72	292	1 132	60	i. 820	încl.

În tabloul nr. 8 este arătată influența siliciului asupra curbelor de răcire ale fontelor cenușii și cu grafit nodular, iar în figura 5 sînt arătate cîteva curbe de răcire tipice pentru fontele hipo- și hipereutectice. Din tabloul nr. 8 și figura 5 se va vede că o dată cu creșterea conținutului în siliciu crește și temperatura transformării eutectice atît pentru fontele cenușii, cît și pentru cele cu grafit nodular (la acestea din urmă însă într-o măsură mai mică decît la primele). Cu cît conținutul în siliciu este mai mare (ceea ce corespunde măririi echivalentului în carbon) cu atît transformarea eutectică durează mai mult, ceea ce se exprimă prin mărirea palierului eutectic orizontal depe curbele de răcire.

O dată cu creșterea conținutului în siliciu temperatura transformării eutectoide se ridică foarte mult, transformarea avînd loc într-un interval considerabil de temperatură (fig. 5, curbele 3 și 4), ceea ce corespunde diagramei ternare Fe—C—Si.

Influența fosforului asupra curbelor de răcire ale fontelor cu grafit nodular este arătată în tabloul nr. 9 și în figura 6. Temperatura de turnare

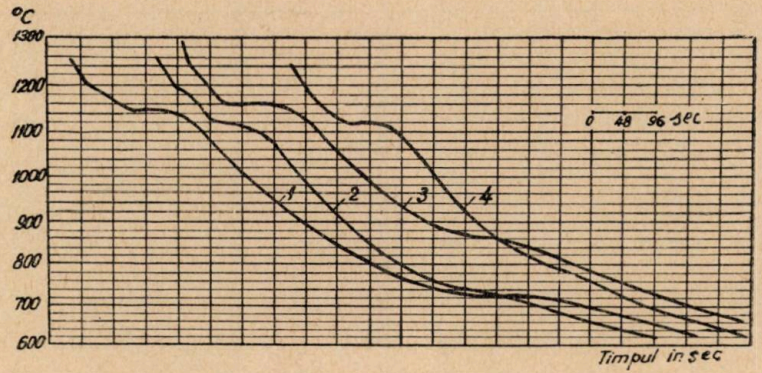


Fig. 5. — Curbele de răcire ale fontelor cenușii și cu grafit nodular hipo— și hipereutectice. *1*, *2*, *3* și *4*, șarjele 1, 9; 7 și 12 (tabloul nr. 8).

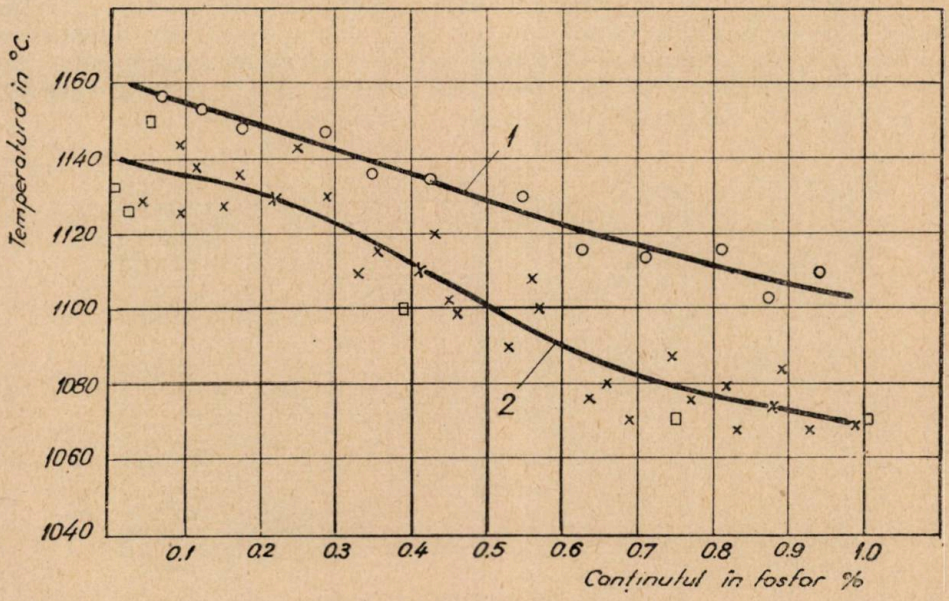


Fig. 6. — Influența fosforului asupra temperaturii transformării eutectice. *1* — fonte cenușii; *2* — fonte cu grafit nodular; □ — fonte sintetice după [15].

Tabloul nr. 9

Compoziția chimică %						$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ în %	C + Si în %	H_B	Punctele critice			
C	Si	Mn	P	S	Mg				T_c	τ_c	T_s	τ_s
3,00	3,09	0,62	0,089	0,021	0,034	4,06	6,09	285	1140	57	740	80
3,20	3.15	0,55	0,220	0,013	0,074	4,32	6,35	321	1120	50	750	40
2,90	3,03	0,62	0,290	0,011	0,042	4,00	5,93	255	1130	46	725	60
3,35	3,05	0,43	0,365	0,013	0,042	4,49	6,40	255	1118	68	740	38
3,30	3,05	0,45	0,458	0,013	0,032	4,47	6,35	302	1098	38	760 750	incl.
3,40	3,08	0,40	0,570	0,011	0,057	4,62	6,48	340	1110	30	760-740	
3,22	3,19	0,74	0,66	0,009	0,055	4,50	6,41	285	1080 1070	incl.	i. 800	incl.
3,20	3,10	0,52	0,767	0,011	0,040	4,52	6,30	219	1080 1070	incl.	i. 780	incl.
3,16	3,02	0,68	0,950	0,007	0,064	4,48	6,18	287	1060 1040	incl.	i. 760	incl.

a probelor a fost 1240—1260°C. Din aceste date se vede că o dată cu creşterea conținutului în fosfor, transformarea eutectică are loc la o subrăcire din ce în ce mai mare. Fontele cu grafit nodular cu un conținut scăzut în fosfor (0,08%—0,20%) au palierul eutectic la 1140—1125°C. Prin mărirea conținutului în fosfor pînă la 0,7—0,8%, transformarea eutectică are loc la 1050—1060°C, cu alte cuvinte, cu 65°—90°C mai jos decît fontele sărace în fosfor. Cu mărirea conținutului în fosfor, palierul eutectic de pe curbele de răcire devine din ce în ce mai înclinat, iar durata lui scade. Astfel de exemplu pentru 0,09% P, durata transformării eutectice este de 57 s, pentru 0,57% P—30 s, iar pentru 0,75% P, palierul eutectic de pe curba de răcire devine complet înclinat (fig. 7).

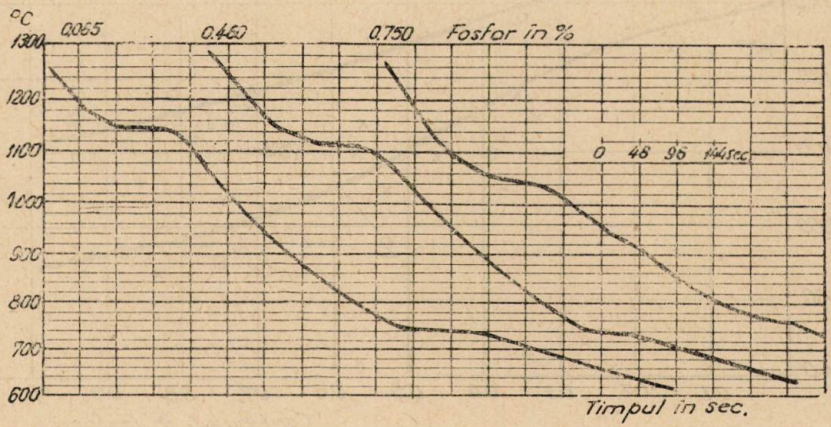


Fig. 7. — Caracterul curbelor de răcire al fontelor cu grafit nodular, cu conținuturi diferite de fosfor.

Pe curbele de răcire ale fontelor cu un conținut ridicat în fosfor se observă clar momentul solidificării eutecticului fosforos, care este marcat de o inflexiune a curbelor la o temperatură de 920—930°C, adică ceva sub

temperatura de topire a eutecticului fosforos, care este de circa 953°C (fig. 7).

O dată cu creşterea conţinutului în fosfor se măreşte şi cantitatea porţiunilor de fază lichidă, care se solidifică la temperaturi cu circa 200°C mai jos decît cele eutectice. Pentru fontele cenuşii, ca şi cele cu grafit nodular, cu conţinuturi în fosfor nu mai mult de 0,8%, compoziţia acestor faze lichide se apropie foarte mult de cea a eutecticului fosforos şi în intervalul de temperatură $T_c - T_s$ nu suferă decît schimbări în conţinutul elementelor sale (în special C şi P) şi nu suferă transformări eutectice, după

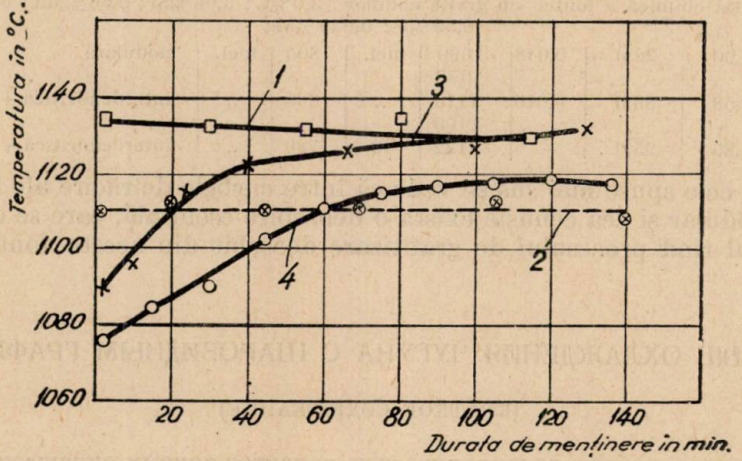


Fig. 8. — Influenţa menţinerii fontei în cuptor asupra temperaturii transformării eutectice. *1.* — şi *2* — fonte cenuşii cu 0,45 şi 0,85% P; *3* şi *4* — fonte cu grafit nodular cu 0,40 şi 0,70% P.

schema $L \rightarrow A + G$. Din acest motiv înclinarea curbelor de răcire între temperaturile T_c şi T_s nu este cu mult diferită faţă de aceea a fontelor sărace în fosfor.

O dată cu creşterea conţinutului în P, temperatura transformării eutectoide rămîne aproape neschimbată, însă palierul eutectoidic devine mai puţin distinct, la un conţinut în P mai mare de 0,60% fiind exprimat doar printr-o linie înclinată (fig. 7). Aceasta se explică prin creşterea cantităţii eutecticului fosforos din structură, precum şi prin micşorarea bruscă a cantităţii de ferită o dată cu creşterea conţinutului în P [23].

Menţinerea fontelor tratate cu Mg şi cu un conţinut ridicat în P în cuptor la temperaturi de 1350°C, arată că spre deosebire de fonta cenuşie, pe măsură ce Mg se evaporează şi grafitul trece din forma nodulară în cea interdendritică sau lamelară, gradul de subrăcire la transformarea eutectică se micşorează, durata palierului eutectic se măreşte, iar caracterul curbelor de răcire al fontelor cu grafit nodular se apropie de cel al fontelor cenuşii, cu un conţinut corespunzător în P (tabloul nr. 10 şi fig. 8). Aşadar, subrăcirea mare la transformarea eutectică în fontele cu grafit nodular cu conţinut ridicat de P, se datoreşte nu numai acţiunii P, ci şi acţiunii Mg (influenţei acestuia asupra formei grafitului).

Tabloul nr. 10

Durata de menţinere	C_{grafit} %	% C_{grafit} din C_{total}	Mg %	T_c	τ_c	T_s	τ_s	Forma grafitului
Compoziţia chimică a fontei cenuşii : 3,18 %C ; 3,06 %Si ; 0,72 %Mn ; 0,14 %S ; 0,58 %P								
0	2,85	89,6	—	1120	45	770	încl.	lamelar, lamele grosolane
25	2,93	92,1	—	1124	39	770	,,	lamelar, lamele grosolane
50	2,77	87,1	—	1118	41	760	,,	lamelar, lamele fine
Compoziţia chimică a fontei cu grafit nodular : 3,0 %C ; 3,08 %Si ; 0,56 %Mn ; 0,013 %S ; 0,59 %P ; 0,049 %Mg								
0	0,90	30,0	0,048	1090 1070	încl.	800	încl.	nodulară
24	2,58	86,0	0,010	1110 1100	,,	800	,,	interdendritică + nodulară
50	2,85	95,0	—	1122	40	780	,,	interdendritică + lamelară

Din cele spuse mai sus se vede că între curbele de răcire ale fontei cu grafit nodular şi cea cenuşie există o deosebire esenţială, care se datoreşte în primul rînd procesului de grafitizare deosebit din aceste fonte.

КРИВЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе рассматривается характер кривых охлаждения чугунов с шаровидным графитом, в зависимости от формы графита и химического состава.

Кривые охлаждения чугунов, содержащих шаровидный графит, в значительной мере отличаются от кривых охлаждения серых чугунов, в том смысле, что эвтектическое превращение имеет место при большом переохлаждении (20—40%), а длительность эвтектического превращения меньше нежели у серых чугунов. Эвтектическая часть кривой более короткая и с менее ясно выраженным концом у чугунов с шаровидным графитом, обусловлена тем, что у этих чугунов графитизация во время эвтектического превращения мало развита по сравнению с серыми чугунами.

Особый характер кривых охлаждения у чугунов, содержащих шаровидный графит, находится в связи с образованием шаровидного графита. Как только шаровидная форма графита меняется, переходя в пластинчатую или междендритную (из-за недостаточного количества магния), кривые охлаждения чугунов, обработанных магнием, приобретают характер, схожий с характером кривых охлаждения серых чугунов и весьма мало отличаются от последних.

Увеличение содержания магния и фосфора вызывает возрастание степени переохлаждения при эвтектическом превращении.

С увеличением содержания углерода и кремния уменьшается степень переохлаждения при эвтектическом превращении, а продолжительность последнего возрастает. Это объясняется увеличением степени графитизации во время затвердевания чугунов.

На основании исследования характера кривых охлаждения можно установить, что процесс графитизации у чугунов с шаровидным графитом протекает иначе нежели у серых чугунов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Типичные кривые охлаждения серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом. 1 — серый чугун; 2 — чугун, содержащий шаровидный графит с серым изломом; 3 — чугун с шаровидным графитом с белым изломом.

Рис. 2. — Схема эвтектического участка кривой у серого чугуна (1) и у чугуна с шаровидным графитом (2).

Рис. 3. — *a*) Изменение характера кривых охлаждения чугуна с шаровидным графитом в зависимости от времени выдержки его в печи при 1350°. 1 — до выдержки; 2 — спустя 40 минут; 3 — спустя 80 минут. *b*) Изменение эвтектической температуры в зависимости от выдержки. 1—серый чугун; 2—чугун с шаровидным графитом (доэвтектический); 3—чугун с шаровидным графитом (заэвтектический).

Рис. 4. — Строение чугуна с шаровидным графитом при различной выдержке его в печи (×100, не травлен . *a* — до выдержки; *b*, *c*, *d* — спустя 40, 80 и 130 минут.

Рис. 5. — Кривые охлаждения серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом (до- и заэвтектических). 1, 2, 3 и 4 — сплава 1, 9; 7 и 12 (таб. № 8).

Рис. 6. — Влияние фосфора на температуру эвтектического превращения. 1—серые чугуны, 2—чугуны с шаровидным графитом; ◇ — синтетические чугуны по [15].

Рис. 7. — Характер кривых охлаждения чугунов, содержащих шаровидный графит, с различным содержанием фосфора.

Рис. 8. — Влияние выдержки чугуна в печи на температуры эвтектического превращения. 1 и 2 — серые чугуны с 0,45% и 0,85% P; 3 и 4—чугуны с шаровидным графитом, содержащие 0,40% и 0,70% P.

COURBES DE REFROIDISSEMENT DE LA FONTE À GRAPHITE NODULAIRE

(RÉSUMÉ)

On étudie, dans le présent travail, le caractère des courbes de refroidissement des fontes à graphite nodulaire, en fonction de la forme du graphite et de la composition chimique.

Les courbes de refroidissement des fontes à graphite nodulaire diffèrent dans une grande mesure de celles des fontes grises, dans le sens que la transformation eutectique a lieu à de grandes surfusions (de 20 à 40%) et que la durée de la transformation eutectique est plus petite que pour les fontes grises. Le palier eutectique court, et sa fin moins contourée pour les fontes à graphite nodulaire, s'expliquent par le fait que la graphitisation pendant la transformation eutectique chez ces fontes est moins développée par rapport aux fontes grises.

Le caractère particulier des courbes de refroidissement des fontes à graphite nodulaire est en relation avec la formation du graphite nodulaire. Dès que la forme nodulaire du graphite se modifie, passant à une forme lamellaire ou interdendritique (à cause d'une quantité insuffisante de magnésium), les courbes de refroidissement des fontes traitées au magnésium acquièrent un caractère semblable à celui des fontes grises et diffèrent peu de ces dernières.

L'accroissement de la teneur en magnésium et en phosphore provoque l'accroissement de degré de surfusion à la transformation eutectique.

Avec l'accroissement de la teneur en carbone et en silicium, décroît le degré de surfusion à la transformation eutectique, alors que la durée de celle-ci augmente. Ceci s'explique par l'accroissement du degré de graphitisation pendant la solidification des fontes.

En étudiant le caractère des courbes de refroidissement, on peut constater que le processus de graphitisation dans les fontes à graphite nodulaire se produit d'une autre façon que dans les fontes grises.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1 — Courbes de refroidissement typiques de la fonte grise et à graphite nodulaire. 1. Fonte grise ; 2. Fonte à graphite nodulaire à cassure grise ; 3. Fonte à graphite nodulaire à cassure blanche.

Fig. 2 — Schéma du palier eutectique de la fonte grise (1) et à graphite nodulaire (2).

Fig. 3. — *a*) Changement du caractère des courbes de refroidissement de la fonte à graphite nodulaire, en fonction de la durée de son traitement au four à 1350°C. 1. Avant le traitement ; 2. Après 40 minutes ; 3. Après 80 minutes.

b) Changement de la température eutectique en fonction de la durée du traitement. 1. Fonte grise ; 2. Fonte à graphite nodulaire hypoeutectique ; 3. Fonte à graphite nodulaire hypereutectique.

Fig. 4. — Structure de la fonte à graphite nodulaire à différentes durées de son traitement au four (× 100, non attaquée). *a*) Avant le traitement ; *b*), *c*), *d*), aprés 40, 80 et 130 minutes.

Fig. 5. — Courbes de refroidissement des fontes grises et à graphite nodulaire hypo-et hypereutectiques. 1, 2, 3 et 4. Charges 1,9 ; 7 et 12 (tableau 8).

Fig. 6. — Influence du phosphore sur la température de la transformation eutectique. 1. fontes grises ; 2. fontes à graphite nodulaire ; □ — fontes synthétiques suivant [15]

Fig. 7 — Caractère des courbes de refroidissement des fontes à graphite nodulaire, à teneurs différentes en phosphore.

Fig. 8. — Influence de la durée du traitement au four sur la température de la transformation eutectique. 1 et 2. Fontes grises à 0,45 % P et 0,85 % P ; 3 et 4. Fontes à graphite nodulaire à 0,40 % et 0,70 % P.

BIBLIOGRAFIE

1. I. C. H. Hughes, Foundry Trade Journ., 1952, t. 93, nr. 1812, p. 349—356 ; nr. 1813 p. 385—391 ; nr. 1814, p. 417—423.
2. A. Wittmoser, Arhiv für das Eisenhüttenwesen, 1953, t. 24, caietul 9—10, p. 431—434.
3. — Giesserei, 1953, t. 40, caietul 1, p. 8—16 ; caietul 3, p. 75.
4. E. Piwowarsky, K. Krämer, W. Patterson u. M. Krichel, Gisserei, technisch - wissenschaftliche Beihefte, 1950, caietul 3, p. 91—103.
5. J. de Vidts et A. de Sy, Revue de Métallurgie, 1951, t. 48, nr. 7, p. 547.
6. E. Scheil u. L. Hütter, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1953, t. 24, caietul 5—6, p. 237—246.
7. Iu. Taran-Jovnir, *Avtoreferat dissertatii*. Dnepropetrovsk, 1954.
8. H. Morrogha. W. J. Williams, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1948, t. 158 part 3, p. 306—322.
9. R. P. Dunphya. W. S. Pellini, Foundry, 1952, t. 80, nr. 1, p. 82—86, 195—196 şi 198—200.
10. R. P. Dunphy, C. G. Ackerling a. W. S. Pellini, Foundry, 1954, t. 82, nr. 6, p. 108—115, 249—250, 252, 254, 256, şi 258.
11. H. Morrogh, B. C. I. R. A., Journ. of Research and Development, 1955, t. 5, nr.12, p. 655—675.
12. I. C. H. Hughes, B. C. I. R. A., Journ. of Research and Development, 1955, t. 5, nr. 10, p. 518—536.

13. J. H. Gittus a. I. C. H. Hughes, B. C. I. R. A., Journ. of Research and Development, 1955, t. 5, nr. 10, p. 537—554.
14. H. Hultgren a. G. Östberg, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1954, t. 176, partea a 4, p. 351—365.
15. H. Morrogh a. P. H. Tütsch, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1954, t. 176, nr. 4, p. 382—384.
16. L. S. Darken, Journ. of Metals, 1951, t. 3, p. 1015—1018 ; Revue de Métallurgie, 1954, t. 51, nr. 8, p. 287.
17. L. Sofroni, Metalurgia şi Construcţia de maşini, 1955, nr. 2. p. 81—87.
18. K. I. Vaşcenko i L. M. Sofroni, Liteinoe proizvodstvo, 1955, nr. 11, p. 17—25.
19. K. Grütter u. B. Marinček, Archiv für das Eisenhüttenwessen, 1954, t. 25, caietul 9—10, p. 447—453.
20. A. Hultgren, I. Lindblom a. E. Rudtberg Journ. of the Iron and Steel Institute, 1954, t. 176, nr. 4, p. 365—374.
21. H. Morrogh a. W. I. Williams, Journ. of the Iron and Steel Institute, 1954 t. 176, nr. 4, p. 373—378.
22. E. Scheil, Ztschr. für Metallkunde, 1954, nr. 5, p. 298.
23. K. I. Vaşcenko i L. Sofroni, Liteinoe proizvodstvo, 1955, nr. 7, p. 13—17.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIE FIZICĂ

CONTRIBUŢIE LA STUDIUL PROPRIETĂŢILOR OŢELULUI DE CONSTRUCŢII SLAB ALIAT PE BAZĂ DE MANGAN-MOLIBDEN *)

DE

B. ROTENŞTEIN

Una din căile creşterii producţiei de oţel şi reducerii preţului de cost este şi obţinerea unor calităţi corespunzătoare necesităţilor industriale, prin folosirea la maximum a resurselor noastre proprii. În acest sens, trebuie considerate, pe lîngă elementele de aliere introduse în compoziţia oţelului pe calea feroaliajelor şi cele care întovărăşesc inevitabil minereurile de fier sau fierul vechi, cum ar fi Si, Cu, Mn etc.

Obţinerea unor oţeluri complex aliate cu diferite elemente în cantităţi mici face posibilă utilizarea la maximum a acestora, pe baza combinării acţiunii lor.

În această direcţie este însă necesară o atentă cercetare a comportării unor elemente de aliere în prezenţa altora şi obţinerea compoziţiilor optime corespunzătoare scopului propus.

Pentru cunoaşterea acţiunii elementelor de aliere asupra proprietăţilor aliajelor fier-carbon, au fost efectuate nenumărate lucrări, dintre care citãm, ca mai importante, lucrările N. T. Gudţov [1], S. S. Steinberg [2], Edgar Bain [3], C. R. Austin [4], A. P. Guliaev [5], V. D. Sadovski şi colaboratori [6], şi altele.

Pe această cale se poate realiza oţelul complex slab aliat, adică un oţel conţinînd 3—6 elemente de aliere, suma lor fiind mai mică de 4%. Pe baza alierii judicioase, în spiritul celor expuse mai sus, se poate atinge o însemnată îmbunătăţire a caracteristicilor tehnologice şi de exploatare ale oţelului carbon, se pot obţine proprietăţi mecanice asemănătoare oţelului crom-nichel, se poate realiza accentuarea considerabilă a călibilităţii, reducerea tensiunilor interne şi deci a posibilităţilor de formare a fisurilor, îmbunătăţirea calităţilor de exploatare în condiţiile supunerii pieselor la sarcini complexe etc.

---

*) Prezenta lucrare reprezintă o parte a „Tezei de disertaţie" susţinută la Institutul de oţel „I. V. Stalin" din Moscova, sub conducerea acad. prof. N. T. Gudţov.

Primele realizări pe drumul elaborării noilor oțeluri complexe slab aliate pentru construcții de mașini s-au efectuat la sfîrșitul celui de-al II-lea deceniu al secolului nostru. În U.R.S.S., A. A. Baikov, N. T. Gudțov, N. A. Minkievici și alții, au adus o mare contribuție în problema obținerii noilor calități de oțel, în legătură cu marile sarcini puse metalurgiei de construcția socialismului.

În lucrarea de față am urmărit să stabilim influența unor elemente de aliere asupra proprietăților oțelului de construcții slab aliat, pe bază de mangan-molibden.

Premisele de la care am plecat în desfășurarea lucrărilor au fost următoarele :

1. Rezistența oțelului de construcții este determinată de capacitatea soluției solide de a se opune deformației plastice. Ea crește o dată cu ridicarea gradului ei de aliere [7], [8], [9] și [10], precum și cu mărirea dispersiei carburilor, ceea ce se obține pe calea introducerii în masa oțelului a elementelor de aliere și se poate modifica prin tratament termic [11], [12], [13] și [14].

2. Prezența simultană a mai multor elemente este mai eficace ca influența fiecărui element introdus separat, în aceeași cantitate ca a sumei acestor elemente. De aici, una din problemele centrale ale producției de oțel slab aliat constă în utilizarea elementelor de aliere inevitabil prezente în fontele aliate natural și în masa fierului vechi.

Avînd în vedere unele condiții concrete legate de producția metalurgică în R.P.R., noi am studiat influența unor elemente de aliere asupra structurii și proprietăților oțelului de construcții de mașini fără nichel și cu un conținut minim de crom.

Materialul și metodica lucrării

Considerînd cele expuse mai sus, ca material al cercetărilor noastre ne-au servit oțelurile cu compoziția indicată în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Compoziția chimică a șarjelor cercetate

Notația convențională a șarjei	Compoziția chimică, %								
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu
A	0,21	0,90	0,22	0,025	0,019	0,43	0,16	0,21	0,09
Mn1	0,16	0,59	0,16	0,005	0,011	0,47	0,16	0,23	0,16
Mn2	0,17	1,26	0,25	0,004	0,012	0,47	0,18	0,29	0,21
Cr1	0,18	0,84	0,19	0,006	0,010	0,31	0,16	0,27	0,18
Cr2	0,19	0,88	0,24	0,023	0,021	0,82	0,10	0,22	0,16
Mo1	0,20	0,91	0,22	0,023	0,021	0,37	0,10	0,10	0,13
Mo2	0,19	0,84	0,16	0,011	0,011	0,47	0,16	0,45	0,16
Cu1	0,16	0,94	0,23	0,027	0,018	0,39	0,10	0,29	0,40
SiMn	0,18	1,28	0,45	0,025	0,022	0,44	0,13	0,25	0,20
C1	0,31	1,40	0,35	0,010	0,025	0,41	0,13	0,26	0,20
C2	0,36	1,23	0,28	0,020	0,020	0,38	0,11	0,26	0,15

Reiese că obiectul studiului nostru a fost oțelul complex crom-mangan-molibden cu conținut redus și mediu de carbon și cu adaosuri de cupru și siliciu.

Limitele inferioare ale elementelor de aliere au fost alese pe baza indicațiilor din literatură. Astfel, limita inferioară a conținutului de mangan ca element de aliere în oțelurile de construcții de mașini este de 0,7%, a cromului — 0,3%, a molibdenului — 0,08%, a nichelului — 0,7%. Variația conținutului de mangan este legată de faptul că acest element este factorul determinant al creșterii stabilității austenitei în domeniile Ar' și Ar'' [15] și [16]. Conținutul de crom s-a variat pe considerentul de a se obține date cu privire la capacitatea de rezistență a aliajului în absența acestui element ca factor de aliere. Molibdenul este elementul care reduce sensibilitatea oțelului la modul de răcire după revenire. Pe lîngă aceasta molibdenul, în oțelul cu conținut redus de crom, este singurul element de aliere care asigură obținerea unei structuri fine, după revenirea de la temperaturi înalte.

În compozițiile indicate ale oțelurilor noastre a intrat și cuprul. După N. T. Gudțov [17], cuprul ridică rezistența oțelului și în același timp favorizează îmbunătățirea rezilienței și a plasticității sale, coborînd punctul critic A_3 și deci mărind călibilitatea oțelului.

Conținutul de siliciu este mai ridicat numai la unul din oțeluri (0,45%). Ridicarea conținutului de siliciu în această măsură este interesantă de observat din punctul de vedere al studierii variației proprietăților oțelului de construcții de mașini, în care conținutul de siliciu se acceptă în limitele 0,20 — 0,45%.

Variația conținutului de carbon ne permite să observăm, în primul rînd, influența elementelor de aliere asupra proprietăților oțelului, cînd această influență nu este acoperită de acțiunea unor cantități mari de carbon. Pe lîngă aceasta, avem posibilitatea să obținem date interesante cu privire la oțelul de cementare de tipul studiat.

Trecerea la grupa oțelurilor cu conținut mediu de carbon ne dă posibilitatea să urmărim influența acestuia asupra călibilității oțelului.

Elaborarea materialului s-a efectuat în cuptor electric cu înaltă frecvență, cu capacitatea de 40 kg, căptușeala cuptorului fiind bazică. Oțelul a fost dezoxidat cu pulbere de aluminiu. Durata elaborării a fost de circa 1 oră și 20 de minute. După înlăturarea porțiunilor dintre maselote, lingourile au fost forjate. Temperatura de încălzire pentru forjare: 1150—1050°C. Intervalul de temperaturi în care s-a forjat oțelul cu conținut redus de carbon a fost de 1050—900°C, iar forjarea oțelului cu conținut mediu de carbon s-a terminat la 850°C. Lingourile au fost forjate în bare cu secțiunea patrată 13 × 13 mm, bare cu secțiunea circulară, cu diametrul de 14; 18; 35 mm și în foi care ulterior au fost laminate la secțiunile 23 × 5 și 70 × 40 mm.

Tipul principal de încercări la care au fost supuse oțelurile noastre au fost încercările mecanice, ceea ce ne-a permis să obținem atît caracterizarea influenței elementelor de aliere, cît și date interesante din punct de vedere practic. Aceste încercări s-au efectuat la întindere, șoc și duritate. Încercările la întindere au fost realizate la mașina Gagarin (sarcina maximă de 5 tone). Pentru reziliență au fost utilizate epruvete de tip Charpy, cu dimensiuni standardizate.

Studiul variației proprietăților în funcție de conținutul de elemente de aliere a fost efectuat pe probe atît în stare forjată, cît și după normalizare, călire și revenire. Aprecierea parametrilor tratamentului termic

s-a obținut prin încercări la reziliență, duritate și prin analiza microstructurii.

Aceste rezultate ne-au servit și la alegerea oțelului de o anumită compoziție pentru încercări suplimentare, tehnologice și de exploatare.

Pentru determinarea parametrilor tratamentului termic, s-au cercetat în prealabil influența elementelor de aliere asupra punctelor critice, cu ajutorul dilatometrului optico-diferențial de tipul Chévenard.

În funcție de temperatura punctului critic A_3, s-au efectuat operațiile de tratament termic (normalizare și călire) ulterioare.

Revenirea a fost efectuată la temperaturi cuprinse între 200 și 600°C, din 50 în 50°C.

O atenție deosebită s-a acordat regimului de îmbunătățire, cercetîndu-se proprietățile mecanice la întindere, precum și reziliența la temperaturi joase, pînă la — 40°C (considerată drept temperatura minimă posibilă în condițiile climaterice din R.P.R.).

Operațiile de tratament termic ale probelor au fost efectuate în cuptoare-băi sau cuptoare cu mufă, în care caz probele au fost introduse în strunjitură de fontă. Analiza microscopică ulterioară nu a pus în evidență decarburarea sau carburarea probelor. Epruvetele pentru încercări la șoc au fost executate cu un adaos de 0,5 mm peste dimensiunile necesare. După tratament termic, ele au fost șlefuite la dimensiunile necesare.

Oțelurile cu compoziții optime, stabilite pe baza încercărilor anterioare, au fost supuse unor probe suplimentare : călibilitate, compresiune la rece, sensibilitate la regimul termic al sudurii și coroziune.

Rezultatele și analiza lor

Punctele critice Ac_3 ale oțelurilor studiate se prezintă în tabloul nr. 2. Ele ne-au servit ca puncte de reper pentru variația temperaturii operațiilor de tratament termic.

Tabloul nr. 2

Punctul critic Ac_3 al oțelurilor cercetate

Șarja	A	Mn1	Mn2	Cr1	Cr2	Mo1	Mo2	Cu1	SiMn	C1	C2
Ac_3,°C	865	865	860	865	860	855	870	860	870	830	825

Rezultatele încercărilor epruvetelor în stare forjată pun în evidență influența variațiilor mici ale conținutului elementelor de aliere asupra proprietăților. Ele se expun în tabloul nr. 3.

Oțelul cu 0,15—0,20% C, 0,3—0,5% Cr, 0,6—0,9% Mn și 0,10—0,20% Mo se caracterizează, în stare forjată, cu plasticitate și reziliență ridicate, avînd totodată și rezistență mare. Un astfel de oțel are limita de curgere egală cu 35—45 kg/mm².

Ridicarea conținutului de mangan pînă la 1,30%, a cromului pînă la 0,9%, a molibdenului pînă la 0,45%, duce la o sensibilă urcare a rezistenței ($\sigma_{0.2}$ = 67—70 kg/mm²).

În ceea ce privește rezilienta, conținutul mai ridicat de crom, carbon siliciu determină micșorarea sensibilă a valorilor acestei caracteristici.

Tabloul nr. 3

Proprietățile oțelului slab aliat în stare forjată

Șarja	σ_p, kg/mm²	$\sigma_{0,2}$ *), kg/mm²	$\frac{\sigma_p}{\sigma_{0,2}}100$, %	σ_r, kg/mm²	$\frac{\sigma_{0,2}}{\sigma_r}100$, %	δ_5, %	ψ, %	K_{30}, kgm/cm²	H_e
A	43,0	47,0	91,0	65,0	73,0	18,0	66,0	10,30	193
Mn1	31,0	35,0	89,0	58,0	59,0	24,0	68,0	20,50	192
Mn2	47,0	51,0	91,0	77,0	68,0	17,6	55,0	7,00	242
Cr1	31,0	35,0	90,0	61,0	57,0	17,6	55,0	16,50	168
Cr2	58,0	60,0	97,0	93,2	64,3	9,2	26,8	4,00	275
Mo1	32,0	36,0	90,7	60,4	59,2	23,0	64,0	15,30	167
Mo2	50,0	55,0	90,0	71,0	78,0	17,0	64,0	9,60	204
Cu1	42,0	48,0	89,0	67,0	71,0	21,0	58,4	6,00	226
SiMn	45,0	51,0	86,0	80,0	64,0	19,0	49,0	3,00	258
C2	63,0	69,0	91,0	91,0	76,0	12,0	44,0	3,00	292

*) Limita de curgere considerată la o deformație remanentă de 0,2% s-a determinat astfel, deoarece pe curbele întinderii nu apar semnele acestui punct caracteristic.

Normalizarea oțelului studiat nu duce la obținerea unei structuri de echilibru. Influența elementelor de aliere asupra proprietăților oțelului pare-se că nu este legată numai de trecerea lor într-o măsură mai mare în soluția solidă și de finisare a carburilor, dar și de repartizarea inconvenabilă pentru rezilienta a acestora din urmă, în cazul oțelului cu conținut mai ridicat de crom și carbon. Celelalte șarje se caracterizează după normalizare cu valori destul de mari ale rezilienței ($K \geqslant 7$ kgm/cm²).

Normalizarea de la temperaturi peste $Ac_3 + 70°$ nu se recomandă, deoarece în microstructură apar urme de supraîncălzire.

La unele șarje, care ne-au interesat mai mult prin compoziția lor chimică, s-au determinat caracteristicile mecanice la întindere, pe care le expunem în tabloul nr. 4, pe lîngă cele la șoc și duritate.

Tabloul nr. 4

Proprietățile mecanice după normalizare

Șarja	Temp. de normalizare °C	σ_p, kg/mm²	$\sigma_{0,2}$, kg/mm²	σ_r kg/mm²	$\frac{\sigma_{0,2}}{\sigma_r}100$, %	σ_B **), kg/mm²	δ_5 %	ψ, %	H_v,	K_{15} kgm/cm²
Cu1	910	36,0	41,0	61,0	66,0	140,0	21,0	63,0	203	9,6
Cu2*)	910	35,0	40,0	58,0	70,0	129,0	21,0	66,0	194	14,5
SiMn	910	43,0	49,0	76,0	64,0	145,0	20,0	54,0	237	6,0
C2	830	63,0	70,0	90,0	78,0	144,0	12,0	43,0	265	4,0

*) Șarja Cu2 are același conținut de elemente de aliere ca al șarjei Cu1, cu excepția cuprului, al cărui conținut este aici mai redus 0,20%.

**) Rezistența reală în momentul ruperii.

Capacitatea oțelului de a se căli este sensibil influențată de conținutul de mangan și de crom. Molibdenul, cuprul și siliciul acționează destul de slab asupra proprietăților oțelului călit.

Dintre toate elementele, carbonul influențează în cea mai mare măsură rezistența oțelului călit (0,17% C—H_{Rc} (răcirea în apă) = 45; 0,36 H_{Rc} (răcirea în ulei) = 52). Rezilienta oțelului călit este negativ influențată de ridicarea conținutului de Mn, Si și Cu și mai ales de cea a carbonului. Cromul și molibdenul, elemente izomorfe cu soluția solidă α, nu influențează rezilienta oțelului călit.

Variația temperaturii de călire nu a pus în evidență modificarea stabilității austenitei în domeniul temperaturilor subcritice, ceea ce se constată prin analiza microstructurii și variația proprietăților mecanice.

Avînd în vedere și conținutul redus de elemente de aliere, călirea oțelului cu 0,15—0,25% C se recomandă a se efectua astfel: încălzirea la o temperatură cu 10—30°C deasupra lui Ac_3 și răcirea ulterioară în apă. În cazul oțelului cu conținut mediu de carbon, temperatura la care este recomandabilă încălzirea probelor trebuie să fie de 850—870°C, iar răcirea ulterioară să se facă în ulei.

Pentru a studia influența revenirii asupra proprietăților oțelului călit, probele șarjelor cu conținut redus de carbon au fost austenitizate de la temperaturi cu 10°C deasupra lui Ac_3 și răcite în apă. Probele șarjelor cu conținut mediu de carbon au fost austenitizate la 855°C, adică cu 30°C deasupra lui Ac_3 și răcite în ulei.

Curbele variației rezilienței în funcție de temperatură de revenire, (fig. 1—6) la șarjele cu conținut diferit de elemente de aliere, ne arată prezența a două zone de fragilitate.

O dată cu creșterea conținutului de mangan, poziția zonei corespunzătoare temperaturilor joase variază între 250 și 400°C. Așa cum se știe, ea este, probabil, legată de descompunerea austenitei remanente. La temperaturi înalte (~ 500°C), ridicarea conținutului de mangan duce la atenuarea fenomenului fragilității în oțelurile noastre.

Creșterea conținutului de crom duce la mutarea zonei de apariție a fragilității de la temperaturi înalte, la temperaturi mai joase, cuprinse între 350—400°C (fig. 2).

Molibdenul favorizează slăbirea considerabilă a fragilității de la temperaturi înalte, prin prezența sa în cantitate de 0,45%, ceea ce se explică, probabil, prin frînarea proceselor de separare din soluția solidă α a unor faze, la rosturile grăunților acestei soluții (fig. 3).

La oțelul șarjei Cu1 se constată o formă foarte slabă a fragilității la temperaturi joase. La șarja SiMn acest tip de fragilitate este foarte accentuat, și ea s-ar putea explica cu fenomene de separare din soluția solidă a unor compuși ai siliciului în acest domeniu de temperaturi, fapt care se reflectă sensibil și asupra variației durității în acest interval de temperaturi.

Susceptibilitatea oțelului la modul de răcire după revenire (cunoscută sub numele de fragilitate reversibilă de revenire) a fost studiată pe șarjele Cu1, SiMn, C1 și C2. La oțelurile cu conținut redus de carbon, prezența în compoziția chimică a acestora a unui conținut de 0,20—0,30% Mo este suficientă pentru înlăturarea acestui fenomen (fig. 4 și 5).

La oțelurile cu conținut mai ridicat de carbon, susceptibilitatea la modul de răcire după revenire, de asemenea, nu prezintă un interes special. În domeniul temperaturilor 450—500°C se pune în evidență o zonă de cădere ușoară a fragilității însoțită, pe curbele variației durității, de o zonă cores-

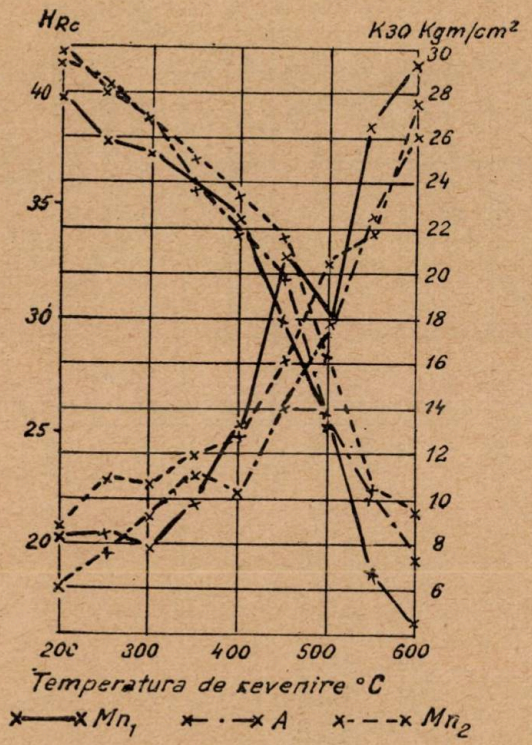


Fig. 1. — Influenţa temperaturii de revenire asupra durităţii şi rezilienţei oţelului cu conţinut variabil de mangan.

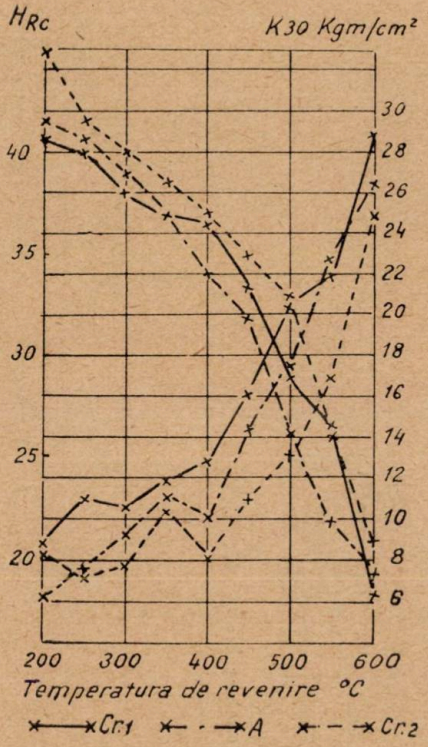


Fig. 2. — Influenţa temperaturii de revenire asupra durităţii şi rezilienţei oţelului cu conţinut variabil de crom.

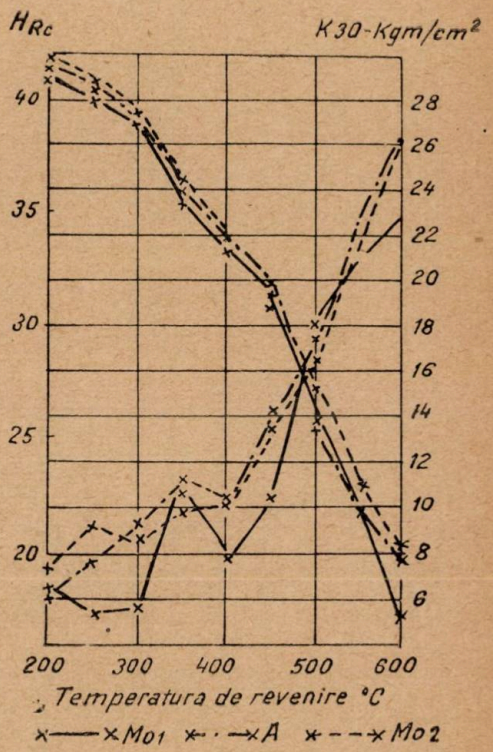


Fig. 3. — Influenţa temperaturii de revenire asupra durităţii şi rezilienţei oţelului cu conţinut variabil de molibden.

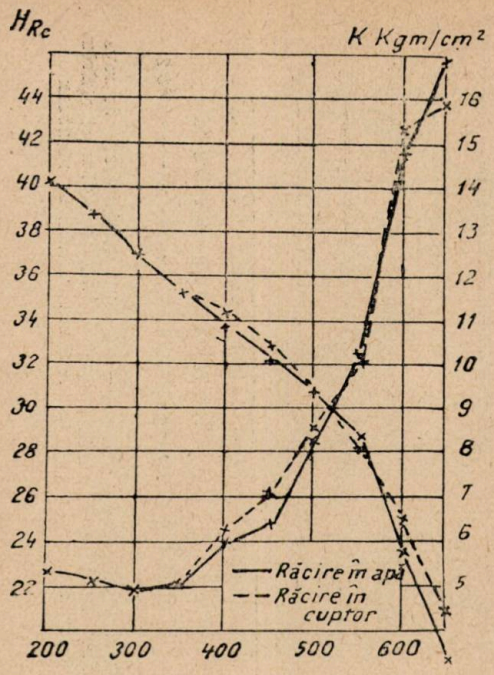


Fig. 4. — Influența temperaturii de revenire și a modului de răcire asupra durității și rezilienței șarjei Cu1.

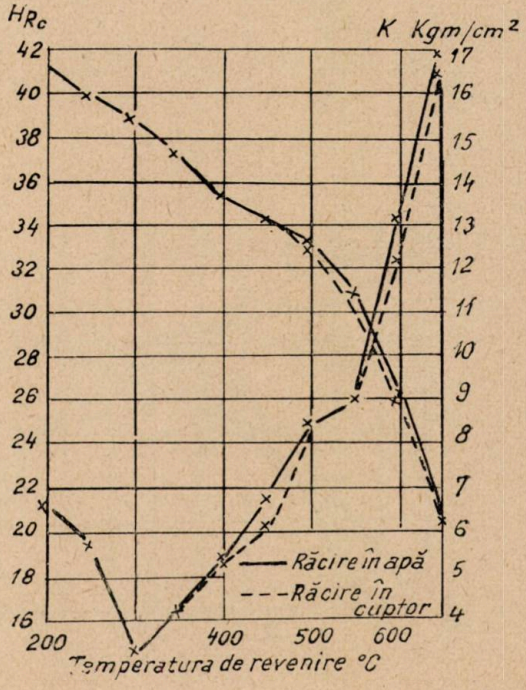


Fig. 5. — Influența temperaturii de revenire și a modului de răcire asupra durității și rezilienței șarjei SiMn.

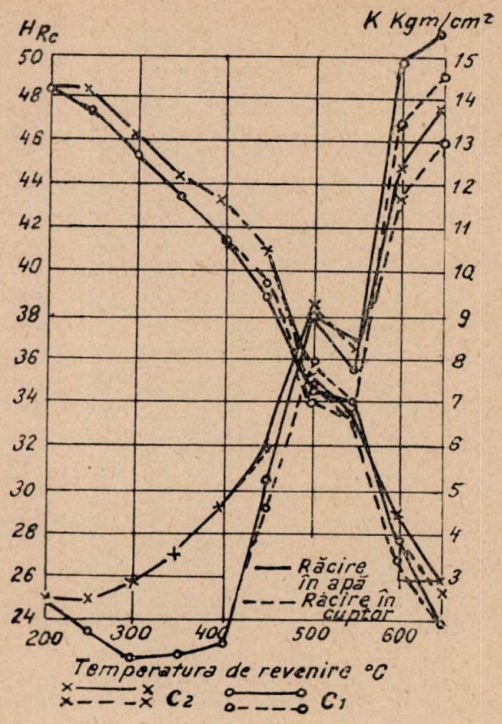


Fig. 6. — Influența temperaturii de revenire și a modului de răcire asupra durității și rezilienței șarjelor C1 și C2.

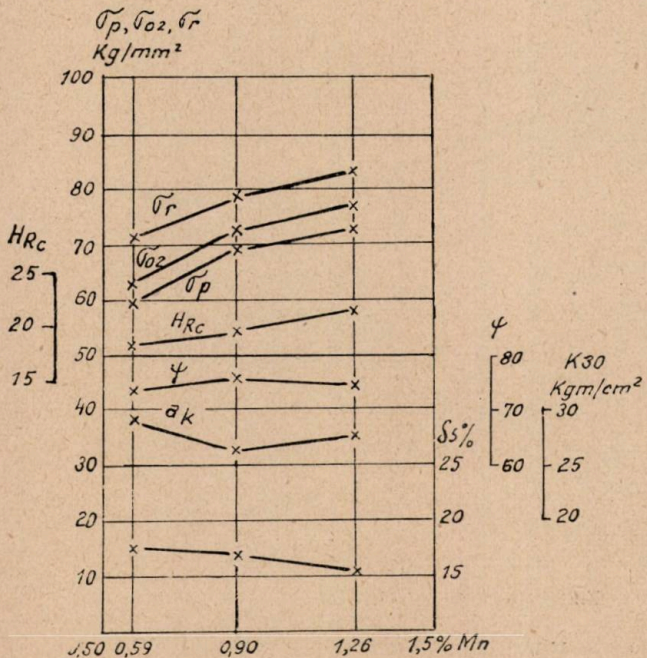


Fig. 7. — Influența conținutului de mangan asupra proprietăților oțelului îmbunătățit, după revenire de la 600°.

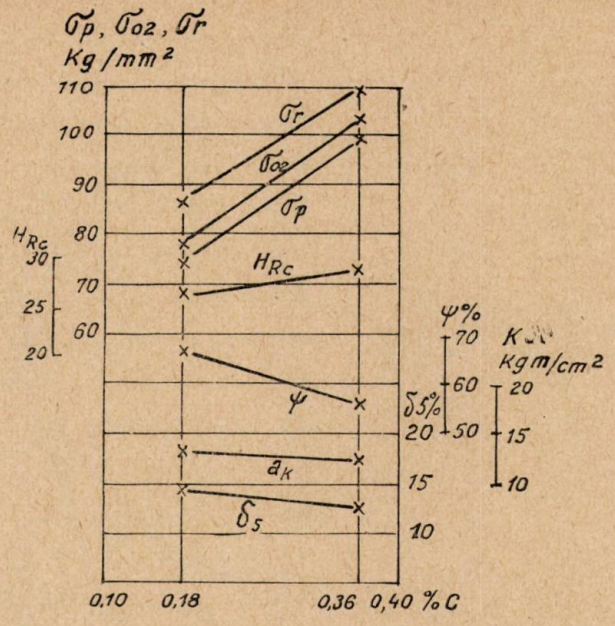


Fig. 8. — Influența conținutului de carbon asupra proprietăților mecanice ale oțelului, după îmbunătățire (600°).

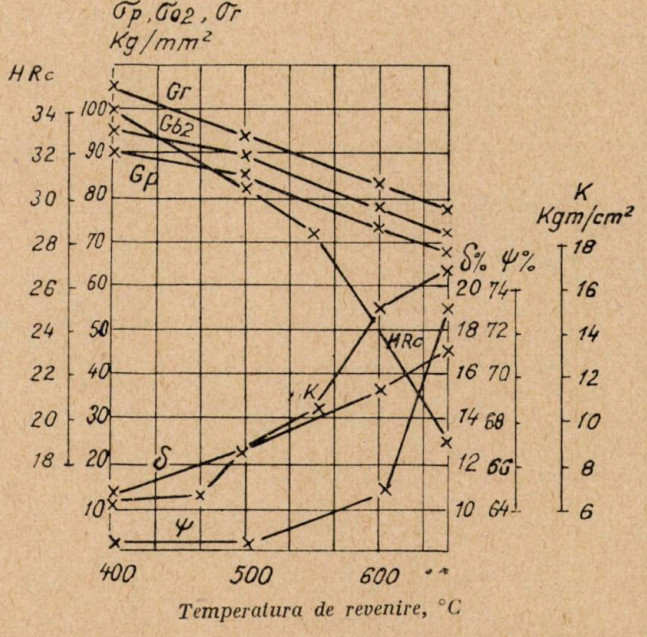


Fig. 9. — Variația proprietăților mecanice ale șarjei Cu1 în funcție de temperatura de revenire.

punzătoare, în care această caracteristică manifestă tendința de menținere a valorilor sale (fig. 6). Desigur, s-ar putea să avem de-a face cu un fenomen de separare la rosturile grăunților a unor faze, ce determină această modificare în proprietăți, la aliajele cu acest conținut de elemente de aliere.

Variația durității în funcție de temperatura de revenire, în afara particularităților remarcate mai sus, nu prezintă un interes deosebit.

În baza cercetărilor efectuate, caracteristicile mecanice la întindere, constatate pe probele revenite la 600°C, ne arată influența sensibilă a elementelor ce nu sînt izomorfe cu soluția solidă α. Astfel, manganul (fig. 7) determină o serioasă creștere a limitelor de rezistență.

Cromul și molibdenul nu afectează sensibil aceste proprietăți. Cuprul și siliciul, ale căror cantități au fost modificate în limite destul de strînse, manifestă totuși influențe în același sens cu ale manganului.

Proprietățile mecanice sînt considerabil modificate prin creșterea conținutului de carbon (fig. 8), ceea ce arată influența dominantă, în aceste oțeluri, a cantității de carburi formate.

Variația proprietăților mecanice în funcție de temperatura de revenire (între 400 și 650°C) a fost constatată, prin încercări de tracțiune, pe șarjele Cu1, Cu2, SiMn și C2.

În tabloul nr. 5 se prezintă valorile medii ale acestor caracteristici, precum și cele ale durității și rezilienții probelor răcite după revenire în apă. Figurile 9—12 redau variația acestor valori în funcție de temperatura de revenire.

Tabloul nr. 5

Proprietățile mecanice după revenire

Denumirea șarjei	Temperatura revenirii °C	σ_p, kg/mm²	$\sigma_{0.2}$, kg/mm²	σ_r kg/mm²	$\frac{\sigma_{0.2}}{\sigma_r}100$, %	σ_B, kg/mm²	δ_5, %	ψ %	H_{R_c}	K*) kgm/cm²
	400	91,0	96,5	105,0	91,0	183,0	10,5	62,5	34,0	6,5
	500	86,0	89,5	93,5	95,5	167,5	12,5	62,5	31,0	8,3
Cu1	600	72,3	77,0	83,0	93,0	165,0	15,4	65,0	22,0	14,9
	650	67,5	71,6	78,0	92,0	164,0	17,3	73,0	19,0	17,0
	400	92,0	96,0	103,0	93,5	171,0	10,5	63,0	35,0	4,8
	500	85,2	89,5	93,5	96,0	171,3	13,2	66,0	31,0	9,0
Cu2	600	70,6	74,6	80,6	92,5	154,5	15,6	68,5	23,0	16,0
	650	67,5	70,0	77,6	90,0	145,0	18,2	75,0	17,5	18,0
	400	91,6	98,0	108,0	91,0	—	9,6	48,5	35,5	5.4
	500	90,5	95,0	96,0	95,0	169,0	9,9	62,3	33,5	8,5
SiMn	600	74,0	78,0	86,3	90,0	164,5	14,3	66,3	26,5	13,5
	650	69,7	73,2	82,0	90,0	149,5	16,3	66,5	20,5	17,0
	400	117,5	123,0	131,0	94,0	200,0	9,5	46,0	43,5	4,65
	500	107,5	110,5	117,0	94,0	176,0	11,0	53,0	35,5	9,10
C2	600	99,0	103,5	110,0	94,0	155,5	13,0	56,5	29,0	12,50
	650	72,7	76,0	85,0	89,0	154,0	14,0	64,0	26,0	14,0

*) Epruvetele revenite la 400 și 500°C au fost încercate la ciocanul cu energia de 15 kgm, celelalte — la ciocanul de 30 kgm.

Revenirea de la 500°C a oțelului cu conținut redus de carbon asigură obținerea unor valori destul de mari ale rezistenței, plasticității și rezilienței.

Probele șarjelor Cu1, Cu2 și SiMn, după revenirea de la 500°C, au limita de proporționalitate de 85—90 kg/mm², limita de curgere ($\sigma_{0,2}$) de 89—96

kg/mm², rezistența la rupere (σ_r) de 93—100 kg/mm², alungirea de 10—13%, contracția de 62—66%, duritatea de 31—34 R_c și reziliența de 8—10 kgm/cm². Aceste caracteristici sînt echivalente celor ale oțelurilor aliate cu crom și nichel.

Probele șarjei C1, după revenirea de la 500°C, au de asemenea, proprietăți mecanice corespunzătoare : rezistența la rupere (σ_r) de 117 kg/mm², limita de curgere ($\sigma_{0,2}$) de 110 kg/mm², limita de proporționalitate de 107 kg/mm², alungirea de 10-11%, contracția de 53%, reziliența aproximativ de 9 kgm/cm² și duritatea de 35—36 R_c. După revenirea de la 500°C, proprietățile acestui oțel sînt superioare celui de tipul cromansil și ale oțelului crom-molibden.

Rezultatele obținute ne indică un raport foarte ridicat între limita de curgere ($\sigma_{0,2}$) și rezistența la rupere (σ_r). Pentru calculele organelor de mașini este recomandabil a se alege raportul dintre aceste caracteristici egal cu 80% și să se considere limita de curgere puțin micșorată (pentru mărirea coeficientului de siguranță). În cazul oțelului cu conținut mediu de carbon, acceptînd limită de curgere de 90 kg/mm², ea este superioară cu 5 kg/mm² limitei de curgere a oțelului de tipul 30 HGS, cu 10 kg/mm² în comparație cu această caracteristică la oțelurile 35 HMA și 30 HN3.

Un interes deosebit îl prezintă încercările la șoc, la temperaturi joase. Reziliența s-a determinat la — 20 și — 40°C. Răcirea s-a efectuat prin imersiunea probelor într-un amestec de zăpadă carbonică și alcool. În acest amestec, probele au fost menținute, la temperatura corespunzătoare, 15—20 de minute. Încercările au fost efectuate la ciocane de 30 kgm (probele de oțel cu conținut redus de carbon) și de 15 kgm (probele cu conținut mediu de carbon). Epruvetele au fost în prealabil tratate termic, revenirea fiind efectuată la 600°C. În tabloul nr. 6 se dau rezultatele acestor încercări.

Tabloul nr. 6

Reziliența la temperaturi sub 0 °C

Șarja	Regimul de tratament termic, °C	Reziliența K_{30}, kgm/cm²		
		+ 20°C	— 20°C	— 40°C
A	Norm. 935°, căl. 875° apă, rev. 600° aer	26,30	26,00	23,60
Mn1	Norm. 935°, căl. 875° apă, rev. 600° aer	29,50	27,50	27,40
Mn2	Norm. 930°, căl. 870° apă, rev. 600° aer	27,70	26,60	24,40
Cr1	Norm. 935°, căl. 875° apă, rev. 600° aer	28,80	25,20	23,50
Cr2	Norm. 930°, căl. 870° apă, rev. 600° aer	25,00	22,10	20,50
Mo1	Norm. 925°, căl. 865° apă, rev. 600° aer	23,00	21,30	17,70
Mo2	Norm. 940°, căl. 880° apă, rev. 600° aer	26,50	23,50	22,40
Cu1	Norm. 930°, căl. 870° apă, rev. 600° aer	14,90	16,50	16,25
SiMn	Norm. 930°, căl. 880° apă, rev. 600° aer	13,20	14,20	12,60
C1	Norm. 880°, căl. 855° ulei, rev. 600° aer	14,80	15,70	15,00
C2	Norm. 880°, căl. 855° ulei, rev. 600° aer	12,50	13,80	13,70

Din analiza rezultatelor acestor încercări, reiese că modificarea în limite strînse a conținutului elementelor de aliere în oțelurile cercetate nu determină reducerea periculoasă a rezilienței la temperaturi joase. La toate șarjele, ruperea este precedată de o sensibilă deformație plastică și materialul se găsește la distanță de domeniul trecerii la ruperea fragilă. Mai sensibilă la coborîrea temperaturii de încercare este șarja cu conținut mai ridicat de siliciu, SiMn.

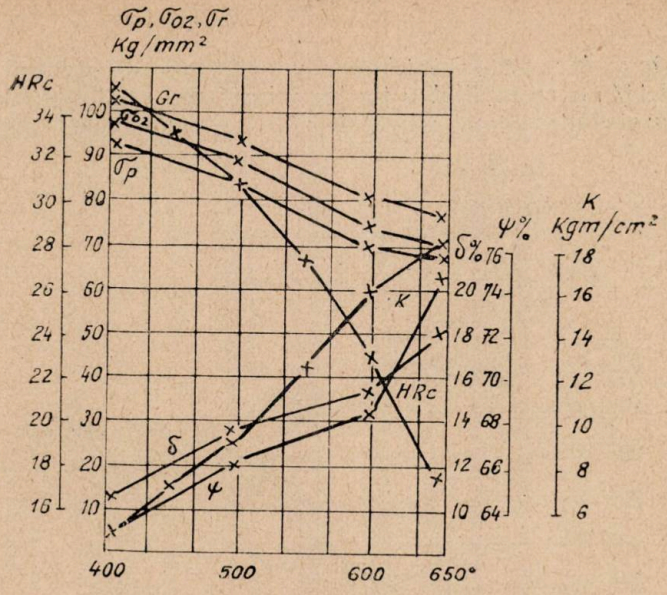


Fig. 10. — Variaţia proprietăţilor mecanice ale şarjei Cu2 în funcţie de temperatura de revenire.

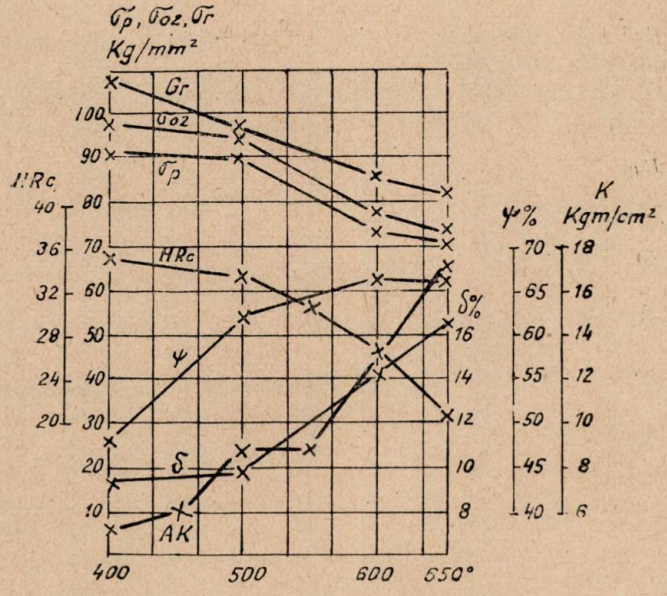


Fig. 11. — Variaţia proprietăţilor mecanice ale şarjei SiMn în funcţie de temperatura de revenire.

Avînd în vedere proprietățile corespunzătoare ale oțelului cu mangan (în jurul lui 1%) și cu molibden (în jurul lui 0,20 — 0,30%), cu mici adaosuri de cupru și conținut mai ridicat de siliciu, precum și de faptul că această

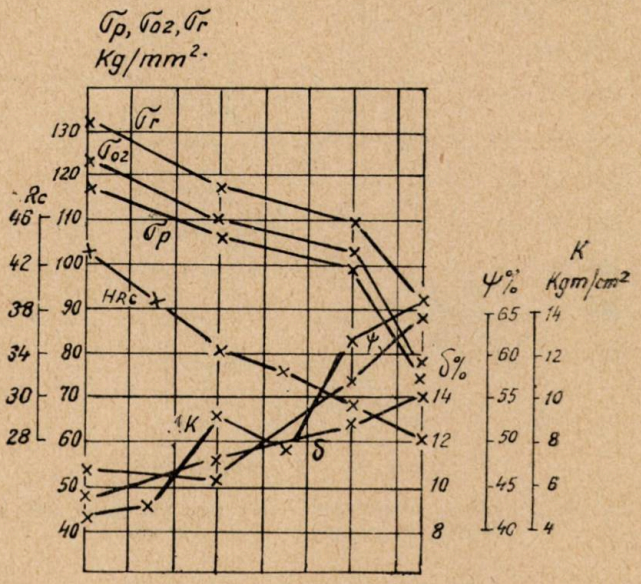


Fig. 12. — Variația proprietăților mecanice ale șarjei C2 în funcție de temperatura de revenire.

calitate de oțel este mai puțin studiată [18], [19] și [20], am supus acest oțel unor încercări suplimentare.

În figurile 13, 14 și 15 se prezintă călibilitatea probelor de oțel din șarjele Cu1, SiMn și C2. Încercările cu probele din șarja C2 au dat aceleași

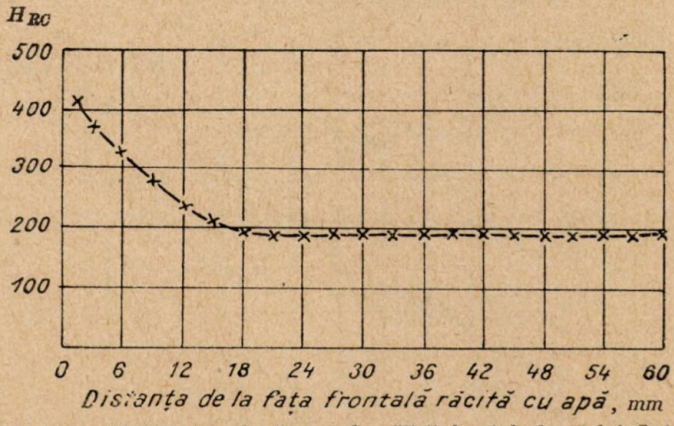


Fig. 13. — Călibilitatea după metoda călirii frontale la oțelul Cu1.

rezultate, ca ordin de mărime, ca ale oțelului șarje C1, iar cele obținute pe probele șarjei Cu2 sînt asemănătoare rezultatelor corespunzătoare șarjei Cu1. Încercările s-au efectuat pe probe cu diametrul de 25 mm și lungi-

mea de 100 mm, utilizîndu-se cîte 2 probe pentru fiecare șarjă. Determinarea călibilității s-a efectuat cu metoda călirii frontale.

Datele cu privire la călibilitatea oțelului C1 s-au comparat cu cele ale oțelului 30 HMA, indicate de TNIICM [21], probele acestui oțel avînd urmă-

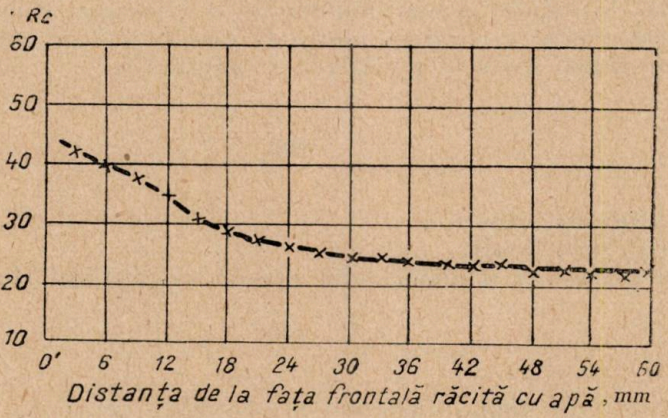


Fig. 14. — Călibilitatea după metoda călirii frontale, la oțelul SiMn.

toarea compoziție chimică: 0,37% C, 0,27% Si, 0,51% Mn, 0,010% S, 0,022% P, 0,98% Cr, 0,19% Ni și 0,22% Mo.

Din această comparație reiese că oțelul slab aliat, pe bază de mangan-molibden, poate fi utilizat în construcții de mașini (construcții de automo-

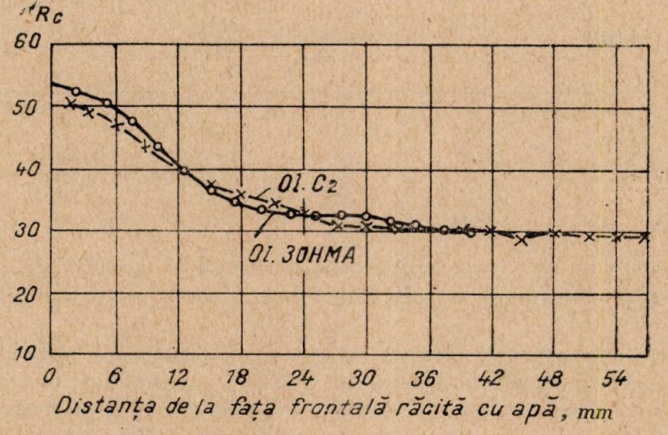


Fig. 15. — Călibilitatea după metoda călirii frontale, la oțelurile C_2 și 30 HMA.

bile, în aviație etc.), pentru executarea de axe motoare, fusuri, articulații, tuburi și alte piese de răspundere.

Metalul șarjelor Cu1, Cu2, și SiMn sînt slab călibile. Deja la 6 mm de la suprafața răcită, duritatea probelor acestor șarje este mică. Acest tip de oțel poate fi folosit, după tratament termic corespunzător, pentru

piese de dimensiuni reduse, sau ca oțel de cementare (încercările orientative nu au ridicat dificultăți cu privire la cementarea acestor probe).

Încercările la compresiune s-au efectuat pe probe cilindrice, cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 15 mm. Probele erau în stare normalizată.

Compresiunea s-a realizat la o mașină universală cu sarcina maximă de 30 t, pînă la reducerea înălțimii probei la jumătate. Efortul nominal a fost calculat prin raportarea efortului maxim la suprafața secțiunii inițiale a probelor. Reducerea relativă a înălțimii a fost calculată după formula

$$\frac{I_i - I_f}{I_i} \cdot 100,$$

în care

I_i — înălțimea inițială

I_f — înălțimea finală.

Creșterea relativă a diametrului maxim s-a calculat după formula

$$\frac{d_f - d_i}{d_f} \cdot 100$$

în care

d_f — diametrul final, considerat în secțiunea maximă,

d_i — diametrul inițial.

Cercetarea atentă a probelor încercate ne-a arătat că pe suprafața lor nu au apărut fisuri.

În tabloul nr. 7 se expun rezultatele acestor încercări.

Tabloul nr. 7

Rezultatele încercărilor la compresiune

Șarja	Efortul, kg	Efortul nominal, kg/mm²	Reducerea relativă a înălțimii, %	Creșterea relativă a diametrului maxim, %
Cu1	18 000	228	52,1	51,8
Cu2	18 000	226	49,8	51,2
SiMn	19 000	237	52,6	52,3
C1	20 000	250	49,7	48,2
C2	20 000	253	49,0	47,3

Încercările ne arată că comprimarea oțelului studiat, în stare normalizată, se poate efectua în condiții bune și nu este întovărășită de apariția de fisuri.

Pentru a caracteriza metalul șarjelor studiate din punctul de vedere al susceptibilității la ciclul termic al sudurii, probe din șarjele Cu1, Cu2, SiMn și C1 au fost supuse, după îmbunătățire, la încercări de sudură. Probele, sub forma unor plăci, au avut dimensiunile 150 × 70 × 14 mm.

Pe mijlocul lor, paralel cu latura mai scurtă a probei, s-a aplicat un cordon de sudură. Sudura a fost efectuată cu electrozi de tipul 40 NIB/45, cu diametrul de 5 mm, curentul fiind de 240 A, iar tensiunea de 27 V. Viteza de deplasare a electrodului a fost de 0,18 cm/s. Pentru a evita efectul marginal de concentrație a căldurii pe probe așa de mici, cele 5 probe au fost așezate alături una de alta, astfel încît sudura cordonului s-a efectuat ca pe o placă cu dimensiunile 350 × 150 × 14 mm. După

aplicarea sudurii s-au executat epruvete de rezilienţă obişnuite, avînd sudura la mijlocul lungimii lor. Sudura a fost în prealabil îndepărtată prin aşchiere. Crestătura a fost efectuată pe faţa opusă celei pe care s-a aplicat cordonul de sudură. Aceste probe ne-au servit la determinarea variaţiei durităţii în zona din jurul sudurii, la determinarea rezilienţei şi la analiza microstructurală.

Duritatea s-a măsurat pe faţa perpendiculară la cea pe care s-a efectuat sudura, din 2 în 2 mm.

Valorile obţinute prin determinarea durităţii şi a rezilienţei se expun în tabloul nr. 8.

Tabloul nr. 8

Duritatea şi rezilienţa probelor supuse ciclului termic al sudurii

Şarja	Duritatea H_V la distanţa de faţa pe care s-a efectuat sudura, în mm					Rezilienţa K_{30} înainte de aplicarea cordonului de sudură, kgm/cm²	Rezilienţa K_{30}, după aplicarea cordonului de sudură, kgm/cm²
	1	3	5	7	9		
Cu1	227	230	238	240	250	13,0	17,5
Cu2	230	222	217	227	235	16,0	17,5
SiMn	223	228	273	238	263	13,0	9,50
C2	314	279	351	464	270	15,0	5,0

Din rezultatele expuse reiese că metalul şarjelor Cu1 şi Cu2 nu suferă modificări însemnate ale rezilienţei sub influenţa sudurii, deşi se remarcă o oarecare creştere a ei. Rezilienţa probelor acestor şarje este puţin mai mare după aplicarea cordonului de sudură. Creşterea ei nu este substanţială, ea ne arată mai curînd menţinerea rezilienţei metalului după sudură. Microstructura este formată din regiuni de supraîncălzire, cu trecere treptată la porţiuni de metal normalizat.

Metalul şarjei SiMn este mai susceptibil la influenţa ciclului termic al sudurii. La oarecare distanţă de cordonul sudat, duritatea a crescut substanţial. Deşi rezilienţa a scăzut, totuşi ea se menţine la un nivel destul de ridicat.

Probele şarjei C2 prezintă la o oarecare distanţă de cordon o duritate de 460 H_V, microstructura în această regiune fiind formată din troostită, martensită fină şi ferită remanentă .

Rezilienţa, în consecinţă, scade substanţial, deşi ea este încă de ordinul a 5 kgm/cm².

Deci se poate afirma că oţelul şarjelor studiate poate fi supus cu succes operaţiei de sudură.

Pentru a stabili capacitatea de rezistenţă la coroziune, au fost cercetate următoarele şarje : Cu1, Cu2, SiMn, C1 şi C2, în comparaţie cu rezistenţa de coroziune a oţelului St3 ($C \geqslant 0{,}22\%$).

Încercările s-au efectuat în următoarele condiţii :

1. În aer liber, sub acţiunea factorilor atmosferici.

2. Prin imersiunea alternativă în mediul coroziv, cu menţinerea ulterioară în atmosferă. Ca medii corozive s-au folosit : apă potabilă, soluţie de 3% NaCl, soluţie conţinînd 0,06% NaCl + 0,05% H_2SO_4 (pH = 2,3) şi apă marină sintetică (apă corespunzătoare celei din Marea Neagră).

Rezistenţa la coroziune a probelor cercetate s-a apreciat în raport cu oţelul obişnuit de sudură St3. Probele oţelului St3 au fost normalizate

de la 900°, iar cele ale șarjelor noastre au suferit aceeași operație de tratament termic, de la temperaturile optime stabilite.

Probele încercate la acțiunea factorilor atmosferici au fost menținute, în aer liber, două luni. Au fost expuse 33 probe, cîte 6 probe de fiecare șarjă cercetată și 3 din oțelul St3.

Încercările prin imersiune alternativă au fost efectuate la aparatul Tauch. Regimul de încercare a fost următorul : 16 ore din 24, probele au fost introduse la fiecare 15 minute în mediul coroziv, menținute în acest mediu 15 secunde și ulterior scoase în aer. Temperatura în aparat a fost constantă, 25°C. Timp de 8 ore (nelucrătoare) din 24, probele au fost menținute în aer. În total au fost încercate 72 probe, cîte 3 probe de fiecare șarjă. Durata încercărilor a fost de 2 luni.

Rezistența la coroziune s-a determinat cu pierderile în greutate, calculate după formula

$$g = \frac{g_0 - g_1}{t \cdot s_0}, \text{ în g/m}^2 \text{ oră}$$

în care

g_0 — greutatea probei înainte de încercare,
g_1 — greutatea probei, după înlăturarea produselor coroziunii,
s_0 — suprafața corodată a probei,
t — timpul de menținere, în ore.

În tablourile nr. 9 și 10 se prezintă valorile medii ale pierderilor în greutate ale probelor, în g/m² și g/m² oră.

Tabloul nr. 9

Pierderi medii în greutate a probelor supuse timp de 2 luni la acțiunea factorilor atmosferici, în aer liber

Șarja	Pierderi în greutate		Grupa rezistenței la coroziune	Clasa
	g/m²	g/m² oră		
Cu1	53,85	0,0375	durabilă	4
Cu2	62,75	0,0436	„	4
SiMn	61,16	0,0425	„	4
C1	68,41	0,0475	„	4
C2	59,27	0,0411	„	4
St3	87,42	0,0607	„	4

Tabloul nr. 10

Pierderi medii în greutate a probelor supuse timp de 2 luni încercărilor la coroziune prin imersiune alternativă

Notația șarjei	Mediu de coroziune	Apă potabilă			Soluție 3 % NaCl			Soluție 0,06 % NaCl + 0,05 % H_2SO_4			Apă de mare sintetică		
		g/m²	g/m² oră	Clasa	g/m²	g/m² oră	Clasa	g/m²	g/m² oră	Clasa	g/m²	g/m² oră	Clasa
Cu1		8,22	0,0059	2	364,33	0,2617	6	377,51	0,2616	6	307,12	0,2206	6
Cu2		8,15	0,0058	2	294,95	0,2119	6	361,91	0,2600	6	305,68	0,2196	6
SiMn		10,46	0,0075	2	401,48	0,2884	6	381,93	0,2744	6	295,67	0,2124	6
C1		6,39	0,0046	2	377,52	0,2712	6	367,09	0,2637	6	292,04	0,2098	6
C2		8,08	0,0058	2	358,25	0,2574	6	349,41	0,2510	6	276,62	0,1987	6
St3		2,81	0,0018	2	415,13	0,2982	6	394,33	0,2833	6	390,87	0,2808	6

Din datele acestor tablouri reiese că rezistența la coroziune a diferitelor șarje cercetate este superioară rezistenței la coroziune a oțelului St3. Numai rezistența la coroziunea apei potabile a oțelului St3 este superioară rezistenței corespunzătoare a oțelului șarjelor noastre.

Concluzii

Pe baza cercetărilor efectuate se pot conchide următoarele:

1. Oțelul slab aliat pe bază de mangan-molibden, cu mici adaosuri de cupru și cu conținut redus de carbon se caracterizează, în stare forjată, printr-un complex bun de proprietăți de rezistență, rezilință și plasticitate.

($\sigma_{0,2} \sim 45$ kg/mm^2; $\sigma_r \sim 65$ kg/mm^2; $\delta_5 \sim 20\%$; $\psi \sim 60\%$;
$K_{30} \sim 6$ kgm/cm^2; $H_V \sim 220$)

2. În stare normalizată, oțelul cu conținut redus de carbon, pe bază de mangan-molibden și cu mici adaosuri de cupru și siliciu, posedă proprietăți mecanice înalte.

($\sigma_{0,2} \sim 40$ kg/mm^2; $\sigma_r \sim 60$ kg/mm^2; $\delta_5 \sim 20\%$; $\psi \sim 65\%$;
$K_{15} \sim 10$ kgm/cm^2; $H_V \sim 210$).

3. În stare tratată, oțelul studiat, cu conținut redus de carbon, poate înlocui oțelul de cementare aliat cu elemente deficitare.

Oțelul pe bază de mangan-molibden, cu conținut mediu de carbon, poate fi folosit cu succes în construcția de mașini, ca substituent al oțelurilor 30 HN3, 35 HMA sau 30 HGS.

($\sigma_{0,2} \sim 100$ kg/mm^2; $\sigma_r \sim 110$ kg/mm^2; $\delta_5 \sim 11\%$; $\psi \sim 55\%$;
$K_{15} \sim 9$ kgm/cm^2; $H_{R_c} \sim 35$).

4. Oțelul mangan-molibden, cu conținut redus de carbon, poate fi supus cu succes sudurii. Deși ridicarea conținutului de carbon se reflectă negativ asupra proprietăților după operația de sudură, totuși și acest oțel poate fi sudat.

5. Oțelul mangan-molibden, cu conținut redus și mediu de carbon, poate fi supus la deformare plastică considerabilă, fără pericolul apariției de fisuri.

6. Oțelul mangan-molibden se caracterizează cu o bună rezistență la coroziune și poate fi utilizat și ca material de construcții metalice și navale.

★

Exprim recunoștința mea profundă academicianului N. T. Gudțov, sub a cărui îndrumare științifică au fost efectuate aceste lucrări, precum și mulțumiri colectivului catedrei de metalurgie fizică și tratamente termice din institutul de oțel „I. V. Stalin" din Moscova, pentru sprijinul acordat la realizarea lor.

К ИССЛЕДОВАНИЮ СВОЙСТВ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОНОЙ МАРГАНЦЕВО-МОЛИБДЕНОВОЙ СТАЛИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе автор исходил из предпосылки, что одновременное присутствие нескольких легирующих элементов, в малых количествах, является более эффективным, чем влияние каждого из этих элементов в отдельности, взятого в количестве, равном сумме последних. На этом основании можно исследовать возможность получения конструкционной низколегированной марганцевомолибденовой стали, используя и элементы, присутствующие в малых количествах, находящиеся в природнолегированных чугунах, а также, стальном ломе.

С этой целью исследовалось влияние марганца, хрома, молибдена, меди и углерода на свойства и строение хромовомарганцевомолибденовой стали.

В результате изучения влияния этих элементов на свойства и строение стали, подвергнутой различным режимам термической обработки, были установлены составы стали, представляющие интерес для более полного анализа ее технологических свойств, а также оптимальные параметры термической обработки.

Влияние химического состава и условий термической обработки исследовалось путем испытаний на ударную вязкость, на твердость, а также путем микроструктурного анализа кованных образцов, после нормализации, закалки, отпуска. Дополнительно исследовалось свойства на растяжение, удар при температурах ниже нуля, прокаливаемость, восприимчивость к обратимой отпускной хрупкости, осадке в холодном состоянии, чувствительность к термическому циклу сварки, коррозионная устойчивость.

В результате обработки полученного опытного материала, автор приходит к выводу, что низколегированная марганцевомолибденовая сталь, с небольшими добавками меди и кремния, может быть использована для изготовления деталей машин, как заменитель хромоникелевых или хромомолибденовых сталей, а также в качестве строительного и судостроительного материала.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние температуры отпуска на твердость и ударную вязкость стали с различным содержанием марганца.

Рис. 2. — Влияние температуры отпуска на твердость и ударную вязкость стали с различным содержанием хрома.

Рис. 3. — Влияние температуры отпуска на твердость и ударную вязкость стали с различным содержанием молибдена.

Рис. 4. — Влияние температуры отпуска и способа охлаждения на твердость и ударную вязкость плавки Cu 1.

Рис. 5. — Влияние температуры отпуска и способа охлаждения на твердость и ударную вязкость плавки Si. Mn.

Рис. 6. — Влияние температуры отпуска и способа охлаждения на твердость и ударную вязкость плавки C 1 и C 2.

Рис. 7. — Влияние содержания марганца на свойства стали, улучшенной после отпуска при 600°.

Рис. 8. — Влияние содержания углерода на механические свойства стали, после улучшения (600°).

Рис. 9. — Изменение механических свойств плавки Cu 1 в зависимости от температуры отпуска.

Рис. 10. — Изменение механических свойств плавки Cu 2 в зависимости от температуры отпуска.

Рис. 11. — Изменение механических свойств плавки Si. Mn в зависимости от температуры отпуска.

Рис. 12. — Изменение механических свойств плавки C 2 в зависимости от температуры отпуска.

Рис. 13. — Прокаливаемость по методу торцевой закалки стали Cu 1.

Рис. 14. — Прокаливаемость по методу торцевой закалки стали Si. Mn.

Рис. 15. — Прокаливаемость по методу торцевой закалки сталей C 2 и 30 ОНМА.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE L'ACIER DE CONSTRUCTION FAIBLEMENT ALLIÉ, À BASE DE MANGANÈSE-MOLYBDÈNE

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, l'auteur part de la prémisse que la présence simultanée de plusieurs éléments d'alliage, en petites quantités, est plus effective que l'influence de chacun de ceux-ci dans une quantité équivalente à la somme de ces éléments. En vertu de ces données, on peut étudier la possibilité d'obtenir un acier de construction faiblement allié, à base de manganèse-molybdène, en utilisant également les éléments présents en petites quantités et provenant tant des fontes naturellement alliées que de la masse de la ferraille.

A ces fins, on a examiné l'influence du manganèse, du chrome, du molybdène, du cuivre et du carbone sur les propriétés et la structure de l'acier au chrome-manganèse-molybdène.

En recherchant l'influence de ces éléments sur les propriétés et la structure de l'acier soumis à différents régimes de traitement thermique, on a établi les compositions de l'acier, intéressantes pour une plus complète analyse de ses propriétés technologiques et d'exploitation, ainsi que les paramètres les plus favorables du traitement thermique.

L'influence de la composition chimique et des conditions du traitement thermique a été étudiée par des essais de résilience, de dureté ainsi que par l'analyse microstructurale des éprouvettes, forgées après normalisation, trempe et revenu. Les essais supplémentaires comportent des essais de traction et de choc à des températures inférieures à zéro, de trempabilité, de susceptibilité à la fragilité irreversible de revenu, de compression à froid, de sensibilité au cycle thermique de la soudure, de corrosion.

S'étayant sur le matériel expérimentalement obtenu, l'auteur aboutit à la conclusion que l'acier faiblement allié, à base de manganèse-molybdène, avec de faibles additions de cuivre et de silicium, peut entrer dans la construction des machines, se substituant aux aciers au chrome-nickel ou au chrome-molybdène et seroir de matériel pour constructions métalliques ou navales.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la température de reveuu sur la dureté et la résilience de l'acier à teneur variable en manganèse.

Fig. 2. — Influence de la température de revenu sur la dureté et la résilience de l'acier à teneur variable en chrome.

Fig. 3. — Influence de la température de revenu sur la dureté et la résilience de l'acier à teneur variable en molybdène.

Fig. 4. — Influence de la température de revenu et du mode de refroidissement sur la dureté et la résilience de la charge Cu.

Fig. 5. — Influence de la température de revenu et du mode de refroidissement sur la dureté et la résilience de la charge SiMn.

Fig. 6. — Influence de la température et du mode de refroidissement sur la dureté et la résilience des charges C1 et C2.

Fig. 7. — Influence de la teneur en manganèse sur les propriétés de l'acier après revenu à partir de 600°.

Fig. 8. — Influence de la teneur en carbone sur les popriétés mécaniques de l'acier, après amélioration (600°).

Fig. 9. — Variation des propriétés mécaniques de la charge Cu1, en fonction de la température de revenu.

Fig. 10. — Variation des propriétés mécaniques de la charge Cu2 en fonction de la température de revenu.

Fig. 11. — Variation des propriétés mécaniques de la charge SiMn en fonction de la température de revenu.

Fig. 12. — Variation des propriétés mécaniques de la charge C2 en fonction de la température de revenu.

Fig. 13. — Trempabilité suivant la méthode de trempe frontale de l'acier Cu1.

Fig. 14. — Trempabilité suivant la méthode de trempe frontale de l'acier SiMn.

Fig. 15. — Trempabilité suivant la méthode de trempe frontale des aciers C2 et 30 HMA.

BIBLIOGRAFIE

1. N. T. Gudţov, *Osnovi fiziceskoi metallografii stali.* Leningrad, 1936.
2. S. S. Steinberg. *Izbrannie stati.* Maşghiz, Moscova-Sverdlovsk, 1950.
3. Edgard C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel.* A. S. M. Pittsburgh, 1948.
4. C. R. Austin, *Effects of Elements in Solid Solution on Hardness and Responses to Heat Treatment of Iron Binary Alloys.* Transactions, 1943, vol. 34.
5. A. P. Guliaev, *Vliianie leghiruiuşcih elementov na svoistva ferita,* în *Materiali k naucinoi sesii po metalovedeniu i termiceskoi obrabotki posviasceonnoi pamiati.* S.3. Steinberga. Metallurghizdat, 1945.
6. V. D. Sadovski, G. N. Bogaceova i M. P. Braun, *Konstrukţionie leghirovanie stali,* în *Problemî konstrukţionnoi stali.* Maşghiz, Moscova-Leningrad, 1949, p. 220.
7. S. T. Kişkin, S. Z. Bokştein i T. I. Gudkova, Trudî VIAM, 1948, t. I, nr. 3.
8. M. M. Steinberg, *Osnovnie mehaniceskie harakteristiki leghirovannovo ferita.* Stal, 1949, nr. 8.
9. V. D. Sadovski i N. L. Giuprakova, *Vliianie leghiruiuşcih elementov na udarnuiu viazkost konstrukţionnih stalei i iavleniia hrupkosti pri otpuske.* Trudî instituta metallofiziki i metallurghii, UFAN, 1945, nr. 6.
10. S. Z. Bokştein, Trudî VIAM, 1948, t. I, nr. 3.
11. I. E. Kontorovici, i S. Z. Bokstein, *Vliianie marganţa na svoistva malouglerodistîh hromomarganţevih, konstrukţionnîh stalei.* Stal, 1942, nr. 3—4.
12. N. T. Gudţov ş. a., *Termiceskaia i himiko-termiceskaia obrabotka stali.* VVIA, 1951.
13. V. D. Sadovski, *Strukturnie prevraşcenia pri zakalke i otpuske konstruktionnih stalei.* Trudî instituta metallofiziki i metallurghii, UFAN, 1945, nr. 3.
14. G. V. Kirdciumov i R. I. Entin, *Otpusknaia hrupkost konstrukţionnih stalei.* Metallurghizdat, Moscova, 1944.
15. I. S. Kozlovski, *Prokalivaemost stali.* Moscova, Maşghiz, 1945.
16. V. S. Meskin i L. P. Kopp, *Kolicestvennoe vliianie leghiruiuşcih elementov na prokalivaemost stali.* Stal, 1946, nr. 9—10.
17. N. T. Gudţov i sotrudniki, *Vliianie medi na malouglerodistuiu stal.* Vestnik metalopromîşlennosti, 1928, nr. 3—4.
18. R. L. Ricket, Metal Progress, 1943, vol. 43, nr. 1.
19. *** Iron Age, 1943, vol. 151, nr. 25.
20. *** *Amerikanskie stali-zameniteli.* Biul. T.I.I.N.K.S.M., 1944, nr. 1—2; 1945, nr. 25.
21. *** *Konstrukţionnie stali* (Indicator). Sub red. ştiinţ. a acad. N. T. Gudţov. Metallurghizdat, Moscova, 1947.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIE EXTRACTIVĂ

PUTEREA DESULFURANTĂ A ZGURILOR DE FURNAL ÎNALT

IV. INFLUENŢA ADAUSELOR DE MgO ASUPRA PUTERII DESULFURANTE A ZGURILOR SISTEMULUI $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$, ÎN STARE LICHIDĂ, LA 1525 ŞI 1575°C *)

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. *Stadiul actual al problemei.* Prezenta lucrare face parte dintr-o serie de cercetări asupra puterii desulfurante a zgurilor elaborării fontelor, în condiţii de echilibru fizico-chimic, la diverse temperaturi, din cele care se realizează, în mod obişnuit, în creuzetele furnalelor înalte. Problema a fost abordată pornind de la cazul unor zguri sintetice, din sistemele ternare simple ale substanţelor fundamentale—SiO_2, CaO, Al_2O_3 şi MgO—care intră în constituţia zgurilor industriale, urmînd a se trece apoi treptat spre altele, de compoziţii din ce în ce mai complexe şi mai apropiate de ale celor cu care se lucrează în practică. De asemenea, s-a socotit necesar a se experimenta mai întîi la una şi aceeaşi temperatură, pentru diferitele sisteme studiate, trecînd numai după aceea la diverse alte temperaturi, care să formeze, pe cît posibil, o serie continuă.

Cele trei lucrări comunicate [1] [2] [3] pînă în prezent au arătat că proporţia de sulf, pe care o poate absorbi o zgură, de compoziţie dată, la o anumită temperatură, prin topirea ei în contact direct cu o fontă sulfuroasă, se poate exprima, în condiţii de echilibru, printr-o relaţie algebrică simplă, avînd forma generală :

$$100\,S = k_T\,(c - q_s\,s + q_m\,m) \qquad (1)$$

în care k_T este un *factor de temperatură*, iar coeficienţii q_S şi q_m nişte constante, care afectează fracţiunile procentuale — ponderale, sau molare — ale diferitelor substanţe din compoziţia zgurii topite şi anume :

$$c = CaO\% \qquad s = SiO_2\% \qquad m = MgO\%$$

S = proporţia de sulf absorbită, din baia metalică, de 100 părţi — în greutate, sau în moli — zgură lichidă ($c + m + s = 100$).

Reunirea rezultatelor parţiale — obţinute în lucrările de pînă acum, asupra sistemelor ternare $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ şi $SiO_2 - CaO - MgO$ —

*) Lucrare prezentată în Sesiunea Academiei R.P.R. din ianuarie 1955.

într-o relație unitară de tipul (1), duce, pentru temperatura de 1500°C, la formula

$$(g\ \%) \qquad 100\ S = 4{,}764\ (c - 0{,}583\ s + 1{,}086\ m), \tag{2}$$

care se poate scrie sub forma mai sugestivă :

$$(g\ \%) \qquad 100\ S = 4{,}764\ [c - 0{,}583\ (s - 1{,}862\ m)]. \tag{2'}$$

După cum se vede, alumina nu dă nici un termen în relația cantitativă (2). Aceasta arată că — cel puțin în condițiile în care s-au efectuat lucrările noastre de pînă acum — alumina nu joacă nici un rol direct în stabilirea puterii desulfurante a diverselor zguri experimentale, afară bineînțeles de influențele exercitate de prezența ei asupra viscozităților, deci asupra vitezelor de difuziune, de reacție, etc.

Cea mai logică — și în același timp cea mai simplă — dintre interpretările, de ordin fizic, care se pot da ansamblului formulelor stabilite pînă în prezent, este aceea că, în zgurile lichide, unii dintre oxizii prezenți — și în particular calcea — sînt capabili de a determina o anumită capacitate de absorbție pentru sulf, pe care-l leagă, într-un mod sau într-altul, prin formarea unor grupări simple, CaO_nS_q, de compoziție variabilă cu temperatura. Este de observat însă că nu toată calcea prezentă într-o zgură topită este capabilă de o asemenea acțiune, ci numai o parte din ea, reprezentînd un prisos față de proporția, făcută nedisponibilă, în aceeași zgură, de către silicea prezentă. Aceasta se leagă cu calcea, pentru a forma niște entități, adică niște grupări, de compoziții fixe și bine determinate — în condiții de echilibru fizico-chimic bine determinate și ele — și lipsite de activitate chimică, sau cel puțin incapabile de a se lega cu sulful din baia metalică, cu care vine în contact zgura topită.

Pentru cazul zgurilor alcătuite numai din calce și silice, cu sau fără alumină — și la temperaturi cuprinse între 1460° și cel puțin 1550°C — compoziția acestor entități corespunde formulei chimice $5CaO.8SiO_2$.

2. *Scopul lucrării.* Rezultatele uneia dintre lucrările menționate [2] ale autorului arată că, dacă unei asemenea zguri i-se adaugă magnezie, aceasta formează — și ea, la rîndul ei — împreună cu silicea, niște grupări de același tip. Pentru condițiile fizico-chimice menționate mai sus, compoziția acestora corespunde formulei $4MgO.5SiO_2$.

Experiențele pe care se baza lucrarea în chestiune se refereau însă la o serie de zguri sintetice lipsite de alumină — adică făcînd parte din sistemul, mai simplu, SiO_2—CaO— MgO— și numai la temperatura de 1500°C.

S-a socotit așadar nimerită o reluare a problemei zgurilor magneziene, atît pentru a se lucra direct cu topituri din sistemul cuaternar SiO_2 — —$A^1{}_2O_3$— CaO — MgO, cît și pentru a se stabili puterea desulfurantă a acestor zguri, mai complexe, într-un interval mai larg de temperaturi.

O asemenea extindere a domeniului temperaturilor de lucru era, de altfel, necesară, nu numai pentru a se putea stabili o formulă de calcul, valabilă în condițiile de lucru ale diverselor furnale înalte, în diferite cazuri concrete din practică, ci și pentru cunoașterea mai de-aproape a fenomenelor. În adevăr, în cursul lucrării mai sus menționate [2], s-ar fi putut ca zgurile magneziene — care erau în același timp și sulfuroase — precum și temperaturile lor de topire, mai ridicate, să ne fi împiedicat de a ne da seama dacă magnezia posedă sau nu o putere

desulfurantă proprie — ori dacă rolul ei se limitează, aşa cum au arătat-o rezultatele acelei lucrări, la a face disponibil un surplus de calce desulfurantă, prin substituirea ei, în locul acesteia, în entităţile inactive.

3. *Condiţii de lucru.* Pe baza considerentelor arătate mai sus, s-au ales, pentru experimentările care stau la baza prezentei lucrări, temperaturile de 1525° şi 1575°C. Pentru fiecare din aceste două temperaturi, s-au preparat cîte o serie de amestecuri — cîte 10 g de fiece probă — din silice, alumină, calce şi magnezie, în stare cît se poate de pură. De la un amestec la altul, compoziţiile au fost făcute să varieze cu o raţie procentuală fixă, după metodica adoptată de W. F. Holbrook şi T. L. Joseph [4] [5], de care s-a făcut, de altfel, uz şi în lucrările precedente. De data aceasta, raţia adoptată a fost de 4%, adică mai mare decît în experimentările anterioare, atît din cauza fluidităţilor, mai mari, ale zgurilor, la temperaturile actuale de lucru, cît şi pentru a se acoperi un domeniu mai larg de compoziţii — în special în ceea ce priveşte conţinuturile de magnezie şi de alumină — şi cu scopul de a se compensa, într-o cît mai largă măsură, efectele erorilor experimentale.

Fiecărui amestec i-s-au adăugat cîte 30 g pulbere dintr-o fontă sintetică nemanganoasă, cu 0,8% S. Totul a fost apoi omogeneizat şi comprimat în pastile, pentru a ocupa un volum cît mai mic, în interiorul recipientelor de topire. Caşi în experimentările precedente, acestea au fost nişte creuzete cilindrice — de 18 mm diametru interior şi 200 mm lungime — confecţionate, prin strunjire, din electrozi de grafit de cea mai bună calitate.

Încălzirea creuzetelor s-a făcut într-un cuptor electric cu rezistenţă de cărbune, temperaturile de lucru menţinîndu-se, pentru fiece probă — sau grup de probe — în parte, atît timp cît s-a socotit necesar pentru atingerea stării de echilibru. Experienţele anterioare au arătat că limita de saturare în sulf, a celor mai multe, se atinge în mai puţin de o oră. Au fost, totuşi, cazuri în care durata încălzirii a trebuit prelungită pînă la 2 — şi chiar la 3—ore, pentruca conţinutul în sulf al zgurilor respective să atingă un maximum.

4. *Rezultate experimentale.* Datele numerice, privitoare la cele două serii de experimentări efectuate, sînt înscrise în tablourile nr. 1 şi 2. Caşi în toate lucrările precedente, cantităţile de sulf, determinate prin analizele chimice, au fost raportate la suma numai a oxizilor, considerată drept 100 — adică fără includerea conţinuturilor în sulf — şi aceasta cu scopul de a se evita transformarea nejustificată a unor relaţii cantitative simple în ecuaţii de gradul al doilea. Acest mod de prezentare face ca, în ambele tablouri, cifrele privitoare la conţinuturile în sulf să reprezinte numărul de grame de sulf absorbit de cîte 100 g din fiece amestec.

Faţă de cazul lucrărilor anterioare, coroborarea rezultatelor experimentale, a fost, de data aceasta, mult mai lesnicioasă, reducîndu-se la a determina, pentru coeficientul k_T, din formula (1), două valori corespunzînd cîte uneia din cele două serii de date numerice, referitoare la fiecare din temperaturile la care s-a lucrat. Cele două valori, astfel stabilite, pentru cazul compoziţiilor procentuale gravimetrice, sînt :

	1525°C	1575°C
$k_T =$	5,198	6,354

Tabloul nr. 1

Rezultatele desulfurării la 1525°C

Compoziția zgurii (g %)				Sulf (g) absorbit de 100 g zgură		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	determinat	calculat	diferența
28	56	—	16	0,673	0,661	−0,012
28	52	4	16	0,802	0,782	−0,020
28	48	8	16	0,872	0,904	+0,032
28	44	12	16	1,006	1,024	+0,018
28	40	16	16	1,121	1,146	+0,025
28	36	20	16	1,231	1,267	+0,036
28	32	24	16	1,360	1,389	+0,029
32	56	—	12	0,626	0,643	+0,017
32	52	4	12	0,765	0,765	—
32	48	8	12	0,900	0,886	−0,014
32	44	12	12	1,014	1,007	−0,007
32	40	16	12	1,120	1,128	+0,020
32	36	20	12	1,212	1,250	+0,038
32	32	24	12	1,329	1,371	+0,042
36	56	—	8	0,616	0,626	+0,010
36	52	4	8	0,722	0,747	+0,025
36	48	8	8	0,850	0,868	+0,018
36	44	12	8	1,004	0,989	−0,015
36	40	16	8	1,137	1,111	−0,027
36	36	20	8	1,199	1,232	+0,033
36	32	24	8	1,319	1,353	+0,034
36	28	28	8	1,426	1,474	+0,048
20	60	—	20	0,364	0,350	+0,014
20	56	4	20	0,471	0,471	—
20	52	8	20	0,574	0,592	+0,018
20	48	12	20	0,734	0,714	−0,020
20	44	16	20	0,840	0,835	−0,015
20	40	20	20	0,930	0,956	+0,026
20	36	24	20	1,051	1,077	+0,026
20	32	28	20	1,139	1,198	+0,059
24	60	—	16	0,353	0,332	−0,021
24	56	4	16	0,468	0,453	−0,015
24	52	8	16	0,557	0,575	+0,018
24	48	12	16	0,710	0,696	−0,014
24	44	16	16	0,793	0,817	+0,024
24	40	20	16	0,906	0,938	+0,032
24	36	24	16	1,022	1,059	+0,037
24	32	28	16	1,119	1,181	+0,062
28	60	—	12	0,299	0,314	+0,015
28	56	4	12	0,447	0,436	−0,011
28	52	8	12	0,574	0,556	−0,018
28	48	12	12	0,685	0,678	−0,007
28	44	16	12	0,788	0,799	+0,011
28	40	20	12	0,898	0,920	+0,022
28	36	24	12	0,998	1,042	+0,044
32	60	—	8	0,286	0,297	+0,011
32	56	4	8	0,428	0,418	−0,013
32	52	8	8	0,549	0,539	−0,010
32	48	12	8	0,638	0,660	+0,022

Tabloul nr. 1 (continuare)

Compoziția zgurii (g %)				Sulf (g) absorbit de 100 g zgură		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	determinat	calculat	diferența
32	44	16	8	0,753	0,781	+0,028
32	40	20	8	0,866	0,903	+0,037
32	36	24	8	0,977	1,024	+0,047
36	60	—	4	0,279	0,279	—
36	56	4	4	0,385	0,400	−0,015
36	52	8	4	0,503	0,521	+0,018
36	48	12	4	0,620	0,642	+0,022
36	44	16	4	0,736	0,764	+0,028
36	40	20	4	0,837	0,885	+0,048
40	60	—	—	0,237	0,261	+0,024
40	56	4	—	0,368	0,382	+0,014
40	52	8	—	0,518	0,503	−0,015
40	48	12	—	0,640	0,625	−0,015
40	44	16	—	0,725	0,746	+0,021
40	40	20	—	0,821	0,864	+0,043

Tabloul nr. 2

Rezultatele desulfurării la 1575°C

Compoziția zgurii (g %)				Sulf (g) absorbit de 100 g zgură		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	determinat	calculat	diferența
24	48	8	20	1,112	1,126	+0,014
24	44	12	20	1,264	1,275	+0,011
24	40	16	20	1,433	1,423	−0,010
28	56	—	16	0,788	0,808	+0,020
28	52	4	16	0,965	0,956	−0,009
28	48	8	16	1,087	1,105	+0,018
28	44	12	16	1,225	1,253	+0,028
28	40	16	16	1,369	1,401	+0,032
28	36	20	16	1,508	1,549	+0,041
28	32	24	16	1,642	1,697	+0,055
32	56	—	12	0,801	0,787	−0,014
32	52	4	12	0,947	0,935	−0,012
32	48	8	12	1,083	1,083	—
32	44	12	12	1,213	1,231	+0,018
32	40	16	12	1,354	1,379	+0,025
32	36	20	12	1,479	1,527	+0,048
36	56	—	8	0,768	0,765	−0,003
36	52	4	8	0,905	0,913	+0,008
36	48	8	8	1,036	1,061	+0,025
36	44	12	8	1,195	1,209	+0,014
36	40	16	8	1,325	1,357	+0,032
40	56	—	4	0,717	0,743	+0,026
40	52	4	4	0,876	0,891	+0,015
40	48	8	4	1,011	1,039	+0,028
40	44	12	4	1,150	1,188	+0,038
40	40	16	4	1,296	1,336	+0,042

Tabloul nr. 2 (continuare)

Compoziția zgurii (g %)				Sulf (g) absorbit de 100 g zgură		
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	determinat	calculat	diferența
44	52	4	—	0,851	0,869	−0,018
44	48	8	—	1,011	1,039	+0,028
44	44	12	—	1,183	1,208	+0,025
44	40	16	—	1,339	1,378	+0,039
28	52	—	20	1,244	1,232	+0,012
28	48	4	20	1,353	1,381	+0,028
28	44	8	20	1,510	1,529	+0,019
28	40	12	20	1,657	1,677	+0,020
32	52	—	16	1,181	1,211	+0,030
32	48	4	16	1,335	1,359	+0,024
32	44	8	16	1,519	1,507	−0,012
32	40	12	16	1,675	1,655	−0,020
32	36	16	16	1,750	1,803	+0,053
36	52	—	12	1,175	1,189	+0,014
36	48	4	12	1,353	1,337	−0,016
36	44	8	12	1,469	1,485	+0,016
36	40	12	12	1,605	1,633	+0,028
36	36	16	12	1,733	1,782	+0,049
40	52	—	8	1,195	1,167	−0,018
40	48	4	8	1,327	1,315	−0,012
40	44	8	8	1,436	1,463	+0,027
40	40	12	8	1,576	1,612	+0,036
44	52	—	4	1,135	1,145	+0,010
44	48	4	4	1,280	1,294	+0,014
44	44	8	4	1,420	1,442	+0,022
44	40	12	4	1,542	1,590	+0,048
48	52	—	—	1,139	1,124	−0,015
48	48	4	—	1,246	1,272	+0,026
48	44	8	—	1,396	1,420	+0,024
48	40	12	—	1,513	1,568	+0,055

Este de la sine înțeles că, între limitele de variație care rezultă din erorile experimentale, s-ar fi putut atribui aceluiași coeficient, în fiecare din cele două cazuri, cîte o întreagă serie de valori, toate gravitînd în jurul celor două menționate mai sus. Acestea s-au ales însă pe considerarea faptului că introducerea lor în ecuațiile respective lasă neschimbate valorile, deja stabilite anterior, pentru ceilalți doi coeficienți și anume :

$$q_s = 0{,}583 \quad \text{și} \quad q_m = 0{,}313$$

care, după cum s-a arătat [3], corespund unor rapoarte molare — de silice, calce și magnezie — numere întregi.

Rezultă deci, că, pentru cele două temperaturi, la care s-au făcut topiturile experimentale, relația cantitativă (1) se scrie

$$(g\%) \quad 1525°C \quad 100\,S = 5{,}198\,(c - 0{,}583\,s + 1{,}086\,m) \tag{3}$$

$$(g\%) \quad 1575°C \quad 100\,S = 6{,}354\,(c - 0{,}583\,s + 1{,}086\,m) \tag{4}$$

sau, mai sugestiv :

$$(g\%)\quad 1525°C\quad 100\,S = 5{,}198\,[c - 0{,}583\,(s - 1{,}862\,m)]$$

$$(g\%)\quad 1575°C\quad 100\,S = 6{,}354\,[c - 0{,}583\,(s - 1{,}862\,m)]$$

În cazul cînd compozițiile zgurilor sînt exprimate în fracțiuni procentuale molare, aceleași ecuații devin :

$$(mol\ \%)\quad 1525°C\quad S = \frac{1}{11}\left[c - \frac{5}{8}\left(s - \frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (3')$$

$$(mol\%)\quad 1575°C\quad S = \frac{1}{9}\left[c - \frac{5}{8}\left(s - \frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (4')$$

Rezultatele, date de calculele făcute prin aplicarea formulelor (3) și (4), pentru cantitățile teoretice de sulf, absorbite de diferitele zguri sintetice cu care s-a lucrat, sînt redate — în tablourile nr. 1 și 2—în coloane separate, alături de conținuturile determinate prin analizele chimice. În ultimele coloane, ale aceloraşi tablouri, sînt înscrise diferențele dintre rezultatele experimentale și cele obținute prin calcul. Toate conținuturile de sulf sînt exprimate așa cum au rezultat din împărțiri — adică cu trei zecimale — pentru a nu se accentua și mai mult erorile, sau abaterile, pe calea rotunjirilor de zecimale, și aceasta fără intenția de a se atribui vreunuia din rezultate o exactitate mai mare decît a analizelor chimice obișnuite.

După cum se vede din tablouri, rezultatele calculelor, făcute pe baza formulelor (3) și (4), se pot considera ca mulțumitoare, conținuturile efective în sulf fiind, în marea majoritate a cazurilor, numai cu foarte puțin mai mici decît cele indicate de calcul. Subliniem totuși faptul că, în cursul experimentărilor, ori de cîte ori s-au întîlnit discordanțe prea mari între conținutul în sulf al cîte uneia din zguri și ale celor învecinate, zgura în chestiune a fost refăcută, dacă a fost necesar, chiar de cîte încă două ori. În toate cazurile de acest fel, s-au constatat numai sporiri —și niciodată descreșteri — ale conținutului în sulf, de la o experiență la alta, ceea ce denotă că proporția de sulf, absorbită în decursul primei topiri, nu ajunsese încă la valoarea de echilibru, probabil din cauza unei insuficiențe, fie a fluidității ei, fie a duratei contactului cu metalul topit.

În legătură cu această chestiune, este de subliniat, de altfel, și constatarea făcută de V. G. Voskoboinikov care, într-o lucrare recentă [6], arată că „numeroase lucrări asupra desulfurării fontelor — atît de ale cercetătorilor sovietici, cît și de ale celor străini — au, ca lipsă comună, durata prea mică de menținere a zgurii în contact cu fonta, din care cauză datele experimentale, obținute pînă în prezent, s-au dovedit neaplicabile pentru calculele practice".

Cele arătate mai sus se referă însă numai la zguri ale căror puncte figurative — într-un sistem de reprezentare tetraedric — cad în interiorul volumului în care s-ar incadra totalitatea compozițiilor studiate. Pentru cîteva din zgurile de compoziții periferice, s-au constatat însă abateri cu mult mai mari decît cele înscrise în tablouri. Puținele cazuri de acest fel nu au ma ifost însă luate în considerare, deoarece era dela sine înțeles că abaterile constatate nu puteau fi decît niște simple efecte ale unor visco-

zități peste măsură de mari, față de cele din marea majoritate a experiențelor.

5. *Interpretarea fizico-chimică a rezultatelor matematice.* Interpretarea cea mai logică, și în același timp cea mai simplă, de dat rezultatelor expuse în cele ce preced — și care prezintă o remarcabilă concordanță cu ale lucrărilor noastre anterioare [1] [2] [3] — nu poate fi decît cea discutată deja acolo, și care se poate rezuma în cele ce urmează :

Între 1460° și 1575°C — și foarte probabil într-un interval de temperatură încă și mai larg — atît zgurile sistemului cuaternar SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO, cît și cele făcînd parte din sistemele ternare, mai simple, incluse în el, cuprind, în alcătuirea lor, niște particule materiale complexe, de compoziții fixe și bine determinate, care nu au nici o activitate din punctul de vedere al desulfurării. În lipsa magneziei, compoziția acestor entități inactive — asupra naturii cărora nu dispunem deocamdată de informații suficiente — corespunde formulei chimice $5CaO.8SiO_2$. Alumina, prezentă în zgurile respective — în intervalul de temperatură considerat — nu ia parte la procesul de desulfurare, pe care poate eventual numai să-l înlesnească, prin acțiunea ei fluidificatoare obișnuită. Este foarte verosimil ca, în condițiile de lucru expuse, alumina să formeze particule materiale independente, și mai puțin probabil ca ea să participe la alcătuirea entităților $5CaO.8SiO_2$, complicîndu-le astfel compoziția și configurația.

În absența unui exces de silice, adausele progresive de magnezie provoacă trecerea unui număr tot mai mare din entitățile în chestiune la formula $4MgO.5SiO_2$. Acestea, fie că se asociază cu grupările calco-silicice rămase încă nedescompuse, fie că formează grupări complet independente.

Calcea, devenită disponibilă depe urma acestei substituții progresive — precum și cea liberă, de la început, în cazul unor proporții insuficiente de silice — absoarbe, din baia metalică, proporția de sulf necesară pentru a forma alte grupări, de o natură probabil apropiată de a soluțiilor ideale. Compozițiile acestor grupări sulfo-calcice depind de temperatură, în sensul că ele se descompun într-o măsură cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată. Acesta face ca puterea desulfurantă a unei zguri silico-calco-aluminoase să fie cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată și cu cît i-se adaugă o proporție mai mare de magnezie, fără a se trece însă de cea corespunzătoare formulei $4MgO.5SiO_2$, pentru întreaga cantitate de silice prezentă.

Orice exces de magnezie, peste proporția indicată mai sus, rămîne fără niciun efect util, dat fiind că magnezia pare lipsită de o activitate desulfurantă proprie.

6. *Influența temperaturilor asupra puterii desulfurante a zgurilor silico-alumino-calco-magneziene.* Ansamblul cercetărilor noastre de pînă în prezent, asupra puterii desulfurante a zgurilor sintetice, de compozițiile curente ale zgurilor de furnal înalt — însă lipsite de MnO și de FeO — arată, pentru ceea ce am numit coeficientul de temperatură al relației cantitative (1), următoarele valori :

τ	= 1460°	1500°	1525°	1550°	1575°C
T	= 1733°	1773°	1798°	1823°	1848°K
k_T	= 4,084	4,764	5,198	5,718	6,534

Ansamblul acestor cifre se poate încadra într-o formulă logaritmică, de tip Schröder-Lechatelier :

$$(g\%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 5{,}25\ \frac{2843 - T_i}{T_i} \qquad (5)$$

care, în cazul compoziţiilor exprimate în procente molare, devine :

$$(mol\%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 4{,}25\ \frac{2843 - T_i}{T_i}. \qquad (5')$$

Expresiile (5) şi (5′) arată că curba de variaţie a compoziţiei entităţilor pCaO.qS, în funcţie de temperatură, trece prin punctul de topire al calcei ($T = 2843$°K). Aceasta ne întăreşte şi mai mult în convingerea că natura grupărilor calco-sulfuroase, cărora li-se datoreşte desulfurarea, se apropie mai mult de a oxisulfurilor decît de a sulfurilor, curba în chestiune reprezentînd legea coborîrii punctului de topire a calcei prin adause progresive de sulf.

Laboratorul de metalurgie
al Institutului politehnic, Bucureşti

Centrul de cercetări metalurgice
al Academiei R.P.R.

ОБЕССЕРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

IV. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК MgO НА ОБЕССЕРИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ SiO_2—CaO—MgO—Al_2O_3 В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1 525 И 1 575°C

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В предыдущих работах [1] и [3], автор показал, что кремнезёмо-известково-глинозёмистый шлак, выплавленный на чугунной ванне, — в условиях равновесия, — поглощает определённое количество серы, из расчета по формуле :

$$(g\%) \qquad 100\ S = k_T\,(c - 0{,}583\ s), \qquad (1)$$

в которой S, c и s являются соответствующими процентными долями содержания S, CaO и SiO_2 а k_T тем, что автор назвал „*температурным коэффициентом*“ количественного выражения (1).

С другой стороны, при проведении другого ряда опытов (2), касающихся шлаков системы SiO_2—CaO—MgO при температуре 1 500°, автор установил подобное вышеприведённому количественное выражение.

Из соединения этих двух выражений, следует общая формула :

$$(g^0/_0) \qquad 100\ S = k_T\,[c - 0{,}583\ (s - 1{,}862\ m)] \qquad (2')$$

Цифровые значения коэффициента κ_T, в зависимости от температуры, даны ниже :

	1 460°	1 500°	1 550°
k_T	4,084	4,764	5,718

Следует отметить, что цифра 4,764 была установлена при испытании двух партий шлаков, из которых одна была лишена окиси магния, а в другой отсутствовал глинозём.

С другой стороны, значения κ_T для температур 1 460° и 1 550° относятся к шлакам, в состав которых входят лишь кремнезём, известь и глинозём без окиси магния.

Цель данной работы была проверить достоверность различных коэффициентов, установленных до сих пор и в случае четверных шлаков системы: SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO, а также и определение значений κ_T для температур 1 525° и 1 575°.

Ввиду этого, автор подготовил две других партии синтетических шлаков, посредством выплавки в электропечи, — для вышеуказанных температур, — смесь (10 g), содержащую кремнезём, известь, глинозём и окись магния, в чистом состоянии, и в присутствии синтетического, безмарганцевого чугуна, содержащего 0,8% серы. Плавка проводилась в графитовых цилиндрических трубках с внутренним диаметром 18 мм.

Результаты аналитических определений поглощенной, — в условиях равновесия, — серы, разными синтетическими шлаками, подготовленными вышеуказанным способом и при учтённых температурах, приведены в таблицах №№ 1 и 2.

Сопоставление опытных результатов указывает, что выражение (2) действительно для всех шлаков изученной четверной системы и что значения коэффициента κ_T для указанных двух температур, равны следующим:

		1 525°	1 575°
κ_T	=	5,198	6,354

В случае если химические составы даны в молекулярных процентных долях, уравнение (2) принимает следующие формы (для указанных двух температур):

$$1\,525°\quad S = \frac{1}{11}\left[c - \frac{5}{8}\left(s - \frac{5}{4}m\right)\right] \qquad (3')$$

(mol %)

$$1\,575°\quad S = \frac{1}{9}\left[c - \frac{5}{8}\left(s - \frac{5}{4}m\right)\right] \qquad (4')$$

Наиболее логичное и в то же время простое толкование всех полученных до сих пор результатов сформулировано автором в прежних работах по вопросу обессеривания и вкратце, сводится к нижеследующему:

В температурном промежутке, по крайней мере, между 1 460 и 1575°, шлаки тройной системы SiO_2—Al_2O_3—CaO содержат в своем составе, в жидком состоянии группы кремнезёма и извести, состав которых точный и хорошо определенный, соответствует формуле $5\,CaO \cdot 8\,SiO_2$, но о природе которых в данный момент не имеется достаточных сведений.

Если в такой шлак постепенно добавить окиси магния, она дает новую серию групп, происхождения подобного с предыдущим, состав которых соответствует формуле $4\,MgO \cdot 5\,SiO_2$. В отсутствии достаточного избыточного кремнезёма, вышеуказанные группы образуются в ущерб единицам $5\,CaO \cdot 8\,SiO_2$, то есть становится свободным определённое количество извести, располагаемое для обессеривания.

Izvește, ne vošedšaja v sostav edinic $5\,CaO \cdot 8\,SiO_2$ svjazyvaetsja s častju, nahodjaščejsja v metalličeskoj vanne sery i sozdaet gruppy vida $p \cdot CaO \cdot qS$, približajuščiesja k sernistym okislam, soderžaščie tem menše sery, čem vyše temperatura.

Это колебание состава обессеривающих единиц, в зависимости от температуры, связано с соответствующими колебаниями коэффициента κ_T из формулы (2). Цифровые значения этого коэффициента, для исследованных температур, даны ниже:

	1 460°	1 500°	1 525°	1 550°	1 575°
$T =$	1 733° K	1 773° K	1 798° K	1 823° K	1 848° K
$\kappa_T =$	4,084	4,764	5,198	5,718	6,534

Вышеуказанные данные можно выразить в логарифмической формуле типа Шредер — Лешателье:

$$(g\ \%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 5{,}25\,\frac{2.843 - T_i}{T_i} \qquad (5)$$

Если выразить состав шлаков в процентных молярных долях, формула (5) принимает следующий вид:

$$(mol\ \%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 4{,}25\,\frac{2.843 - T_i}{T_i} \qquad (5')$$

Формулы (5) и (5′) показывают, что кривая изменений состава единиц $p\,CaO \cdot qS$ в зависимости от температуры, проходит через точку плавления извести ($T = 2.843°$). Следовательно, данная кривая является выражением закона снижения точки плавления извести, вызванного растущими добавками серы.

Совокупность полученных результатов показывает, с другой стороны, что глинозем не принимает непосредственного участия в процессе обессеривания и что роль его сводится к облегчению протекания процессов диффузии и реакции путем снижения вязкости, вызываемого кремнеземом, — в случае его ввода — почти во всех шлаках.

Наконец, кажется, что опыты, на которые ссылается данная работа, подтверждают ранее указанное обстоятельство (2), в силу которого установлено, что окись магния, как таковая, не принимает прямого участия в процессе обессеривания, но все же облегчает его тем, что высвобождает часть связанной в единицах $5\,CaO \cdot 8\,SiO_2$ извести.

POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU

IV. INFLUENCE DES ADDITIONS DE MgO SUR LE POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DU SYSTÈME SiO_2—CaO—MgO—Al_2O_3, À L'ÉTAT LIQUIDE, AUX TEMPÉRATURES DE 1 525°C ET 1 575°C

(RÉSUMÉ)

Dans deux mémoires déjà publiés [1] [3], l'auteur a montré que la quantité maximum de soufre qu'un laitier silico-calco-alumineux fondu peut absorber, en désulfurant — en conditions d'équilibre — un bain de fonte liquide, peut être calculée à l'aide de la formule :

$$(g\%) \qquad 100\,S = k_T\,(c - 0{,}583\,s) \qquad (1)$$

S, c et s étant les fractions procentuelles des teneurs de ce laitier en S, CaO et SiO_2, et k_T ce que l'auteur a dénommé *le coefficient de température* de la relation quantitative (1).

D'autre part, dans une autre série d'expériences [2] — portant sur le système SiO_2—CaO—MgO, à 1500°C - l'auteur a établi une relation quantitative analogue à la précédente.

La réunion de ces deux relations donne la formule générale :

$$(g\%) \qquad 100\,S = k_T\,[c-(0{,}583\ s-1{,}862\ m)] \qquad (2')$$

Les valeurs numériques du coefficient k_T, aux températures étudiées jusqu'ici, sont les suivantes :

	1 460°C	1 500°C	1 550°C
$k_T =$	4,084	4,764	5,718

Il faut cependant observer que la valeur 4,764 a été établie par des expérimentations sur deux séries de laitiers, dont les uns ne tenaient pas de magnésie, tandis ques les autres ne tenaient pas d'alumine. D'autre part, les valeurs de k_T pour les températures de 1460°C et de 1 550°C se rapportaient à des laitiers simplement silico-calco-alumineux, c'est-à-dire sans magnésie.

Le but des présentes recherches a été de vérifier la validité des différents coefficients établis jusqu'ici, pour le cas des laitiers quaternaires SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO, aussi bien que celui de déterminer les valeurs de k_T correspondant aux températures de 1 525°C et de 1 575°C.

A cet effet, l'auteur a préparé deux séries de laitiers d'expérience, en faisant fondre, dans un four électrique — à chacune des deux températures indiquées ci-dessus — des mélanges (10 g) de silice, d'alumine, de magnésie et d'oxyde de calcium, purs, en présence d'une fonte synthétique (24 g), non manganésée, tenant 0,8% de S. Les récipients utilisés ont été des tubes cylindriques en graphite, de 18 mm de diamètre intérieur.

Les résultats des déterminations analytiques du soufre absorbé — en conditions d'équilibre — par les différents laitiers, aux températures considérées, sont inscrits dans les tableaux 1 et 2.

La corroboration des données d'expérience montre que la relation (2') conserve sa validité pour l'ensemble des laitiers du système quaternaire étudié et que les valeurs du coefficient k_T, aux températures des nouvelles expériences, sont :

	1 525°C	1 575°C
$k_T =$	5,198	6,534

Si l'on fait usage de compositions exprimées en fractions procentuelles molaires, l'équation (2') prend — aux deux températures étudiées — les formes :

$$1\,525°C \qquad S = \frac{1}{11}\left[c-\frac{5}{8}\left(s-\frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (3')$$

(mol %)

$$1\,575°C \qquad S = \frac{1}{9}\left[c-\frac{5}{8}\left(s-\frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (4')$$

L'interprétation la plus simple, et en même temps la plus logique, qui puisse être donnée à l'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici, est celle déjà formulée par l'auteur, au cours des précédents mémoires sur la désulfuration, et qui peut être résumée comme suit :

Dans un intervalle de températures, qui s'étend au moins entre 1 460°C et 1 575°C, les laitiers du système ternaire SiO_2—Al_2O_3—CaO renferment dans leur constitution, à l'état liquide, des groupements de silice et de chaux, dont la composition — fixe et bien déterminée— répond à la formule $5CaO.8SiO_2$ et sur la nature desquels on ne possède pas assez d'informations, à l'heure actuelle.

Si l'on ajoute progressivement de la magnésie, aux laitiers en question, celle-ci forme une autre série de groupements, de la même nature que les précédents, et dont la composition répond à la formule $4MgO.5SiO_2$. En l'absence d'un excès de silice, en quantité suffisante, la formation de ces derniers groupements se fait aux dépens des entités $5CaO.SiO_2$, avec mise en liberté d'une proportion correspondante de chaux, qui devient disponible pour la désulfuration.

La chaux non-engagée dans la formation des entités $5CaO.8SiO_2$ s'unit à une partie du soufre du bain métallique, pour former des groupements pCaO.qS, dont la nature se rapproche vraisemblablement de celle des oxysulfures, et qui tiennent d'autant moins de chaux que la température est plus haute.

Cette variation de la composition des entités désulfurantes, en fonction de la température, se traduit par une variation correspondante du coefficient k_T, de la formule (1). Les valeurs numériques de ce dernier, aux températures étudiées jusqu'ici, sont les suivantes :

	1460°C	1 500°C	1 525°C	1 575°C	1 575°C
T_i =	1 733°K	1 773°K	1 798°K	1 823°K	1 848°K
k_T =	4,084	4,764	5,198	5,718	6,534

L'ensemble de ces valeurs peut être encadré dans une formule logarithmique, du type Schröder—Lechatelier :

$$(g\%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 5{,}25\,\frac{2843 - T_i}{T_i} \qquad (5)$$

Si les compositions sont exprimées en fractions procentuelles molaires, cette formule devient :

$$(mol\ \%) \qquad \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 4{,}25\,\frac{2843 - T_i}{T_i} \qquad (5')$$

Les deux expressions (5) et (5') montrent que la courbe de variation de la composition des entités pCaO.qS, en fonction de la température, passe par le point de fusion de la chaux (T = 2843°K). La conclusion en est que la courbe en question n'est autre que la loi de l'abaissement du point de fusion de la chaux, provoqué par des additions progressives de soufre.

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici montre, d'autre part, que l'alumine ne participe pas d'une manière directe à la désulfuration, son

rôle se limitant à celui d'en favoriser la vitesse, par la réduction de viscosité qu'elle produit à la plupart des laitiers auxquels elle est ajoutée.

D'autre part, la présente série d'expériences paraît confirmer un fait, déjà mentionné dans l'un [2] des mémoires antérieurs, que la magnésie n'intervient pas directement, dans la désulfuration, son rôle n'étant que celui de rendre disponible, pour cette action, une partie de la chaux engagée dans la formation d'entités $5CaO.8SiO_2$.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Traian Negrescu, *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. I. Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-aluminoase, la 1500°C.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III, nr. 2—4, aprilie-decembrie 1951, p. 385.
2. — *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. II. Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-magneziene, la 1500°C.* Bul. ştiinţ. Acad, R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. IV, nr. 3—4, iulie-decembrie, 1952, p. 271.
3. — *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. III. Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2—Al_2O_3—CaO$, în stare lichidă, la 1460° şi 1550°C.* St. şi cercet. de metal., t. I, nr. 1, ianuarie—iunie 1956, p. 49.
4. W. F. Holbrook a. T. L. Joseph, *Relative Desulfurizing Powers of Blast-Furnace Slags.* I. Metals Technology, 1936, t. 3, nr. 2; Techn. Publ. nr. 690.
5. — *Relative Desulfurizing Powers of Blast-Furnace Slags.* II. Trans. A.I.M.M.E., t. 131, 1938, p. 127.
6. G. V. Voskoboinikov, *Comportarea sulfului în furnal şi căi pentru reducerea conținutului de sulf în fontă. Oțelul.* Extrase din revista sovietică „Stal", 1955, nr. 7, p. 14.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIE EXTRACTIVĂ

CONTRIBUŢII LA PROBLEMA EXTRAGERII NIOBIULUI ŞI TANTALULUI DIN MINEREURI DIN R.P.R.*)

DE

AL. LUPU şi L. GRIGORIU

Deşi metale noi, tantalul şi niobiu, ocupă un loc important în tehnică datorită proprietăţilor lor fizice şi chimice; caracteristic pentru aceste două metale este tendinţa lor către formarea de săruri complexe, tendinţă folosită în diversele metode tehnologice şi analitice (complecşi cu acidul citric, oxalic, cu tanin etc).

Una din proprietăţile însemnate ale niobiului şi tantalului este aceea de a absorbi gaze: hidrogen, azot, oxigen şi altele.

Metalele curate au o plasticitate foarte mare şi se pot trage în foiţe foarte fine (pînă la 0,01 mm). Atît niobiul cît şi tantalul se folosesc la aparatele de radio, röentgen, la obţinerea vacuumului în lămpile electronice, la vase de laborator, la aparate chimice, înlocuind platina. Se adaugă în oţeluri speciale, oţeluri inoxidabile, oţeluri de scule, în concentraţii de la 0,04 pînă la 0,16%.

Prelucrarea concentratelor cu conţinut de tantal şi niobiu se face în două faze:

1) obţinerea amestecului de Nb_2O_5 şi Ta_2O_5;

2) separarea niobiului de tantal şi obţinerea de compuşi ce vor servi la obţinerea metalelor.

Din cauza proprietăţilor chimice foarte apropiate, separarea acestor două metale este greu de realizat.

Mineralele de tantal şi niobiu — tantalit, columbit — se descompun greu, de aceea pentru extragere se foloseşte topirea cu hidrat de sodiu [1], [3] sau potasiu [3], [4] sau carbonaţii corespunzători [5], cu bisulfat de sodiu [2], [3] sau potasiu [2], [3], cu fluorură acidă de potasiu [5].

Concentratul măcinat este topit cu una din substanţele mai sus enumerate, iar masa obţinută este supusă extragerii cu apă. Sărurile de potasiu sînt solubile în apă, de unde se precipită oxizii hidrataţi prin acidulare.

Niobaţii şi tantalaţii de sodiu sînt greu solubili în apă, solubilitatea lor scăzînd şi mai mult în cazul unui exces de ioni de sodiu în soluţie.

*) Comunicare prezentată în Sesiunea Academiei R.P.R. din anul 1955.

De aceea la tratarea cu apă a topiturii obținute va trece în soluție cea mai mare parte a impurităților. Prin tratarea la cald cu HCl a turtelor obținute vor precipita $Nb_2O_5 . x H_2O$ și $Ta_2O_5 . x H_2O$.

În cazul minereurilor de niobiu s-a utilizat și descompunerea cu acid sulfuric 75% în exces, urmată de neutralizare cu amoniac pînă la 2% H_2SO_4. Prin fierbere precipită $Nb_2O_5 . x H_2O$.

După cum s-a arătat datorită proprietăților foarte apropiate, separarea compușilor de tantal și niobiu este foarte complicată.

Metoda cea mai des utilizată se bazează pe solubilitatea diferită a fluorurilor duble de potasiu și niobiu sau tantal.

Schemei empirice propusă de Marignac [3] în 1866 i s-a dat o bază teoretică în urma cercetărilor făcute în U.R.S.S. [6], [7]. Astfel s-a constatat că solubilitatea K_2TaF_7 se micșorează în prezența K_2NbOF_5 care se formează în soluții cu HF sub 5%. Excesul de fluorură de potasiu micșorează solubilitatea fluorotantalatului de circa 40 ori, iar a fluoroniobatului doar de 2,5 ori.

Celelalte metode citate în literatură ca, precipitarea fracționată cu tanin [8] sau cristalizarea fracționată a oxalaților complecși de potasiu [9] etc., sau sînt dificile, sau eficacitatea lor depinde de un număr prea mare de factori, de aceea nu credem ncesar să ne oprim prea mult asupra lor. S-au încercat de asemenea electroliza soluțiilor apoase în prezență de carbonat de sodiu [10], hidrat de potasiu [11], [12], sau acid citric [11], [12]. Aceste metode ar permite ca, pornind de la amestecul de oxizi să se facă o separare a celor două metale, unul rămînînd în soluție, celălalt depunîndu-se la catod în formă de pulbere metalică. Totuși se pare că metoda nu dă rezultate întrucît depunerea metalică de pe catod nu crește după formarea unui strat subțire datorită fenomenului de pasivare prin formarea unui strat de oxid.

Pentru obținerea tantalului și a niobiului metalic (pulbere) s-au propus mai multe metode. Pentru tantal se recomandă să se utilizeze reducerea K_2TaF_7 cu sodiu metalic în creuzete de fier [1], [4]. Reacția se petrece cu o viteză foarte mare și pentru a micșora temperatura (care atinge 950°C) și a apăra praful metalic format, de oxidare, se recomandă să se adauge clorură de sodiu.

Pentru niobiu [13], nu se poate porni de la oxifluorură întrucît conține apă care reacționează cu sodiu producînd detonații și oxigen, datorită căruia reducerea nu este completă. De aceea trebuie ca oxifluorura să fie în prealabil trecută sub formă de K_2NbF_7.

S-a încercat de asemenea obținerea electrolitică [14] a tantalului ca pulbere metalică din topituri ce conțin Ta_2O_5, K_2TaF_7, KF și KCl. Electroliza se face în creuzet de grafit sau fier, ce servește în același timp drept anod, catodul fiind fie un baston de grafit, fie pînză de molibden sau nichel. Particulele de tantal metalic obținute au dimensiuni mai mari ca cele rezultate prin metalotermie și conținutul în oxigen mai mic. Metoda aceasta nu este recomandabilă pentru niobiu, datorită randamentului mic de curent. Pentru niobiu s-a încercat o reducere a Nb_2O_5 cu cărbune în vacuum la 1800°C [5]. Cantitatea de niobiu obținută astfel este aproape egală cu cea teoretic determinată după reacție.

În lucrările efectuate s-a pornit de la un minereu existent în R.P.R. și pus la dispoziție de către ing. C. Superceanu și O. Maieru care l-au studiat anterior.

Minereul de niobiu și tantal de la care s-a pornit este reprezentat prin niobotantalit (Fe, Mn) (Nb, Ta)$_2$O$_6$ care provine din zăcămîntul pegmatitic de la Teregova, situat în zona de SV a R.P.R. Acest zăcămînt este format din două filoane lenticulare, puternice de pegmatite granitice. Filonul principal conține o masă granoforică cuarțo-feldspatică cu structură zonară, cu pachete de muscovit și mai rar beril, niobotantalit și alte minerale rare. Niobotantalitul din acest zăcămînt reprezintă mineralul cel mai expresiv din punct de vedere geochimic și mineralogic și cel mai bogat în metale rare, conținînd Nb, Ta, Fe, Ti, Mn, Sn, W, Zr etc.

Prin dimensiunile mari ale cristalelor (pînă la 11 cm) și prin conținutul în metale rare niobotantalitul de la Teregova se încadrează în grupul aparițiunilor clasice analoge din U.R.S.S. (Minsk, Transbaicalia), Finlanda (Kimito, Tamela), Norvegia (Anneröd) și S.U.A. (Dacota sudică).

Concentratul obținut are în medie următoarea compoziție

Nb_2O_5	46—50%
Ta_2O_5	14—20%
TiO_2	3— 8%
WO_3	0,5%
SiO_2	1,2%
CaO	2%
FeO	10—12%
MnO	4— 6%

Concentratul a fost supus extragerii prin topire cu KOH. Nu s-a lucrat cu NaOH întrucît în acest caz turtele de niobați și tantalați de sodiu vor conține și sterilul nedizolvat și în același timp vor reține și o parte din soluția cu impuritățile solubile.

Lucrînd cu cantitatea de KOH necesară teoretic (după reacție), randamentul de extragere a fost în medie de 40% și a ajuns la 98% prin folosirea unei cantități de KOH ce depășea de 4 ori cantitatea teoretic necesară. Hidratul de potasiu se încălzește pînă la 400°C și după aceea se introduce concentratul măcinat în cantități mici, deoarece topitura înspumează datorită vaporilor de apă ce se formează în urma reacției. În același timp se ridică treptat temperatura pînă la 800°C și se menține la această temperatură timp de 30—40 de minute. Topitura se toarnă imediat în apă și apoi se filtrează soluția rezultată. Prin adăugare de H_2SO_4 de concentrație 20% pînă la reacție slab acidă precipită $Nb_2O_5 . xH_2O$ și $Ta_2O_5 . xH_2O$. Prin adăugarea acidului la rece, randamentul obținut a fost de 45% pentru Nb_2O_5 și de 15% pentru Ta_2O_5. La fierbere randamentele au atins 97% pentru Nb_2O_5 și 93% pentru Ta_2O_5*). Aceste rezultate se explică prin hidroliza incompletă la rece, menționată și în literatură [1].

După filtrare și spălare oxizii de niobiu și tantal se dizolvă în acid fluorhidric

$$Ta_2O_5 + 10\,HF = 2\,TaF_5 + 5\,H_2O$$
$$Nb_2O_5 + 10\,HF = 2\,NbF_5 + 5\,H_2O$$
$$NbF_5 + H_2O = NbOF_3 + 2\,HF$$

Se diluează pînă la maximum 7% HF și se adaugă la fierbere hidrat de potasiu și acid fluorhidric pentru formarea fluorurii de potasiu. Imediat

*) Analizele au fost făcute de chim. S. Cristea.

se depun cristalele aciculare de K_2TaF_7 care se filtrează, iar filtratul se concentrează şi se obţin cristale lamelare de K_2NbOF_5

$$TaF_5 + 2\,KF = K_2TaF_7$$
$$NbOF_3 + 2\,KF = K_2NbOF_5$$

Trebuie de subliniat că excesul de HF şi KF în soluţie trebuie foarte bine controlat. În cazul în care se lucrează cu soluţii ce conţin peste 7% HF se obţine complexul K_2NbF_7 care se prezintă sub formă de cristale aciculare. Complexul K_3NbOF_6. HF obţinut în prezenţa unui exces de HF şi KF cristalizează tot în formă aciculară. Întrucît şi K_2TaF_7 are acelaş sistem de cristalizare nu se mai poate controla dacă separarea a fost totală.

În cazul în care diluţia iniţială a fost sub 3,5% K_2NbOF_5 separarea nu a fost satisfăcătoare. Excesul de fluorură de potasiu micşorează solubilitatea atît a K_2TaF_7 cît şi a K_2NbOF_5. Lucrînd însă cu un exces pînă la 3% KF solubilitatea K_2TaF_7 este micşorată într-un raport mult mai mare faţă de K_2NbOF_5, ceea ce favorizează separarea lor. Rezultatele obţinute de noi concordă aproape în totul cu studiile făcute de G. S. Safcenko şi I. B. Tananaiev [6], [7].

Recristalizarea K_2TaF_7 din soluţii cu 1—2% HF, aşa cum este indicată în literatură nu a dat încă rezultate bune întrucît solubilitatea K_2TaF_7 în aceste soluţii este foarte mică şi a trebuit să mărim concentraţia mergînd pînă la 10—15% HF.

Solubilitatea K_2NbOF_5 în acid fluorhidric este mult mai mare, totuşi întrucît pentru obţinerea niobiului metalic se foloseşte K_2NbF_7 ce se formează la peste 7% HF s-a preferat să se facă recristalizarea în astfel de soluţii.

Faptul că atît K_2TaF_7 cît şi K_2NbF_7 au aceeaşi formă de cristalizare (aciculară) nu poate constitui un impediment întrucît este vorba de o recristalizare a lor după separare.

Lucrînd în condiţiile găsite optime, randamentul de extragere a atins pentru niobiu 97% şi pentru tantal 93%, iar cel de separare 99%.

S-au făcut de asemenea încercări de extragere cu acid sulfuric care au dat însă randamente de extragere mai mici. În acest caz concentratul măcinat era supus tratării cu H_2SO_4 75% la 180—200°C. După circa 5 ore se diluează şi se filtrează. Se neutralizează cu amoniac pînă la 2% H_2SO_4 şi se fierbe. Precipită Nb_2O_5. $x\,H_2O$ şi Ta_2O_5. $x\,H_2O$. Separarea acestora s-a făcut apoi ca la procedeul anterior. Randamentul de extragere sub formă de oxizi a fost de 60%, iar după separare pentru niobiu de 80% pentru tantal de 15%.

S-au făcut de asemenea încercări de extragere cu carbonat de potasiu, care însă ca şi metoda cu acid sulfuric nu a dat randamente satisfăcătoare. Amestecul de concentrat şi carbonat de potasiu a fost topit şi apoi supus extragerii cu o soluţie conţinînd carbonat şi bicarbonat de potasiu şi puţin alcool. S-a acidulat cu acid clorhidric 20%, s-a evaporat la sec şi s-a reluat cu apă. Soluţia rezultată se neutralizează cu amoniac şi fierul se reduce cu bisulfit de sodiu pentru îndepărtare. La fierberea soluţiei precipită Nb_2O_5. xH_2O şi Ta_2O_5. xH_2O. Randamentul de extragere a fost de 40%.

S-a încercat separarea niobiului de tantal pe cale electrolitică. Electroliza s-a făcut utilizîndu-se drept electrolit o soluţie saturată de carbonat de sodiu conţinînd Nb_2O_5 şi Ta_2O_5. S-a lucrat la temperatura de 100—103°C,

variind timpul de la 1 la 3 ore cu o densitate de curent de 3 A/dm^2, într-o baie de fier ce servea drept anod. Drept catod s-a folosit o placă de cupru. Nu s-au mai utilizat celelalte procedee de depunere electrolitică din soluţii acide sau bazice, deoarece şi la acestea randamentul de curent şi de depunere a niobiului au fost reduse (5—15%) din cauza fenomenului de pasivare semnalat şi în literatură [12].

Pentru obţinerea tantalului şi a niobiului metalic s-a efectuat reducerea K_2TaF_7 şi K_2NbF_7 cu sodiu metalic.

Reducerea s-a făcut după procedeele cunoscute în tehnică, într-un creuzet de fier în care s-a încărcat în straturi sarea de tantal sau niobiu şi bucăţi de sodiu metalic. Totul a fost acoperit cu un strat de clorură de sodiu.

Creuzetul a fost încălzit la 500—600°C, după care reacţia s-a desfăşurat de la sine pînă la capăt.

După răcire masa a fost măcinată şi spălată cu alcool pentru trecerea sodiului metalic rămas în alcoolatul de sodiu solubil, apoi de cîteva ori cu apă fierbinte şi acid clorhidric 20%; s-a filtrat şi s-a obţinut praful metalic care s-a spălat cu alcool şi s-a uscat în etuvă la 100°C.

Concluzii

1. S-a făcut pentru prima dată prelucrarea unui minereu din R.P.R. cu conţinut de niobiu şi tantal.
2. S-au efectuat lucrări de extragere a Nb şi Ta din concentrate cu un conţinut de 48—50% Nb_2O_5 şi 16—20% Ta_2O_5.
3. Concentratele au fost supuse unei prelucrări în vederea extragerii oxizilor modificîndu-se metodele menţionate în literatură în funcţie de compoziţia minereurilor din R.P.R.
4. S-a făcut separarea celor două metale sub formă de fluoruri şi s-au stabilit condiţiile optime obţinîndu-se un randament de separare de 99%.
5. Randamentul de extragere al niobiului şi tantalului sub formă de K_2TaF_7 şi K_2NbOF_5 a fost respectiv de 93 şi 97%. Aceste săruri au servit ca materii prime la obţinerea niobiului şi tantalului în stare metalică.
6. S-au obţinut tantalul şi niobiul metalic în pulbere prin reducere cu sodiu metalic.

К ВОПРОСУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ИЗ РУД РНР

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Благодаря своим физическим и химическим свойствам, тантал и ниобий занимают важное место в технике.

В настоящем сообщении приводятся результаты попыток извлечения, разделения и получения чистых металлов из одной руды РНР. Полученный концентрат имеет в среднем следующий состав:

Nb_2O_5, 46—50%; Ta_2O_5 14—20%; TiO_2 3—8%; WO_3 0,5%; SiO_2 1,2%; CaO 2%, FeO 10—12%; MnO 4—6%.

Извлечение окисей было выполнено путем сплавления с КОН.

Оптимальный выход извлечения (98%) был получен в результате использования количества КОН, в 4 раза больше теоретически необходимого. Рабочая температура—800°, осаждение $Nb_2O_5 \cdot x\,H_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot x\,H_2O$ из водных растворов имело место при кипении, в результате обработки 20% серной кислотой.

Оба металла были разделены в виде фтористых солей K_2TaF_7 и K_2NbOF_5. Найденные оптимальные условия работы (разбавление до минимума 3,5% K_2NbOF_5 избыток в 3% KF) почти полностью совпадают с исследованиями, проведенными Г. С. Савченко и И. Б. Тананаевым.

Полученный оптимальный выход разделения: 98 — 99%.

Попытки непосредственного извлечения окисей серной кислотой дали низкие выходы, а именно: 60% в виде окисей, а после разделения — 80% ниобия и 15% тантала.

Попытки использования углекислого калия дали еще более слабые результаты (40%).

Наконец, были сделаны попытки отделения ниобия от тантала электролитическим путем: в качестве электролита был применен насыщенный раствор углекислого натрия, содержащий Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Выход по току и для ниобия очень низкий (5 — 15%) из-за явления пассивизации, отмеченного и в существующей литературе.

Путем восстановления металлическим натрием из K_2TaF_7 и K_2NbF_7 были получены металлические тантал и ниобий в виде порошка.

CONTRIBUTION AU PROBLÈME DE L'EXTRACTION DU NIOBIUM ET DU TANTALE DES MINERAIS DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

(RÉSUMÉ)

Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques, le tantale et le niobium occupent une place importante en technique.

Dans cette Note, les auteurs donnent les résultats des essais d'extraction, de séparation et de production des métaux purs, d'un minerai de la R.P.R. Le concentré obtenu a, en moyenne, la composition suivante : Nb_2O_5, 46 à 50%; Ta_2O_5, 14 à 20%; TiO_2, 3 à 8%; WO_3, 0,5%; SiO_2, 1,2%; CaO, 2%; FeO, 10 à 12%; MnO_4, 4 à 6%.

L'extraction des oxydes a été faite par fusion au KOH.

Le meilleur rendement d'extraction (98%) a été obtenu par l'utilisation d'une quantité de KOH quatre fois plus grande que la quantité théoriquement nécessaire. Température de travail 800°. La précipitation de Nb_2O_5. xH_2O et T_2O_5. xH_2O des solutions aqueuses a été faite par traitement à l'ébullition au H_2SO_4 à 20%.

La séparation des deux métaux a été faite sous forme de fluorures K_2TaF_7 et K_2NbOF_5. Les meilleures conditions de travail trouvées (dilution jusqu'au minimum 3,5% de $K_2\,NbOF_5$, excès à 3% de KF) concordent presque entièrement avec les études faites par G. S. Saftchenko et I. B. Tananaev.

Le meilleur rendement de séparation obtenu est de 98 à 99%.

Les essais d'extraction directe des oxydes à l'aide de l'acide sulfurique ont donné de faibles rendements, soit 60% sous forme d'oxydes et après séparation, 80% pour le niobium et 15% pour le tantale.

Les essais au carbonate de potassium ont donné des rendements encore plus faibles (40%).

On a également fait des essais de séparation du niobium d'avec le tantale par voie électrolytique, en utilisant comme électrolyte une solution saturée de carbonate de sodium contenant du Nb_2O_5 et du Ta_2O_5. Le rendement de courant et du dépôt de niobium ont été réduits (5 à 15%) à cause du phénomène de passivité signalé en littérature aussi.

Par réduction au sodium métallique du K_2TaF_7 et du K_2NbF_7, on a obtenu du tantale et du niobium métalliques sous forme de poudre.

BIBLIOGRAFIE

1. O. A. Songhina, *Redkîie metalli*. Metallurghizdat, Moscova, 1955, p. 132—157.
2. Marignac, Ann. Chim. Phys., 1866 (4)—8—5.
3. — Ann. Chim. Phys., 1868 (4)—13—28.
4. A. N. Zelikman, G. V. Samsonov i O. E. Krein, *Metallurghia redkih metallov*. Moscova, 1954.
5. P. Pascai, *Traité de chimie minérale*. Paris, 1936, t. IV, p. 386.
6. G. S. Savcenko i I. V. Tananaev, Jurnal prikladnoi himii, 1946, t. XIX, nr. 10—11.
7. — Jurnal prikladnoi himii, 1947, t. XX, nr. 5.
8. Ret. Powell u. Schoeller, Z. anorg. Chem., 1926, p. 151 și 223.
9. Balke, Ind. Eng. Chem., 1929, t. 21, p. 1002.
10. H. Peirce, J. Am. Chem. Soc., 1931, t. 53, p. 2810.
11. H. I. Seima. M. L. Holt, J. of the Elec. Soc., 1949, t. 96, nr. 43.
12. N. Isgarișew u. F. Prede, Z. Electrochem., 1934, t. 40, p. 295.
13. Smittels, Metals Industry, 1931, t. 38, p. 336.
14. Greigs a. Liliendal, Ind. Eng. Chem., 1931, t. 23, p. 634.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIE EXTRACTIVĂ

RECUPERAREA BIOXIDULUI DE SULF DIN GAZELE SĂRACE DE LA METALURGIA NEFEROASĂ*)

NOTA I

DE

L. GRIGORIU şi I. SEBASTIAN

Uzinele metalurgice neferoase producătoare de plumb din ţara noastră folosesc ca materie primă, concentratele plumboase provenite prin flotarea selectivă a minereurilor complexe.

Limitele obişnuite în care variază conţinutul de sulf în aceste concentrate (chiar şi la cele la care conţinutul este de 30%) cît şi conţinutul ridicat de plumb al lor, face imposibilă prăjirea pe cuptoarele polietajate, aşa cum se procedează la concentratele piritoase şi zincoase cînd se obţin gaze de ardere cu un conţinut de minimum 4,5% SO_2 ceea ce permite utilizarea lor directă la fabricarea acidului sulfuric prin metodele cunoscute (contact, camera de plumb).

Cum procesul metalurgic de prelucrare a acestor concentrate în vederea obţinerii metalelor utile, plumb, aur, argint, reclamă în mod obligator trecerea sulfurilor metalice naturale în oxizii respectivi, aceasta nu se poate face decît tot printr-o prăjire care însă se execută pe cuptoare cu vatră mobilă. În aceste cuptoare se realizează o desulfurare parţială a acestor concentrate, desulfurarea urmînd să fie desăvîrşită în instalaţiile de aglomerare care în acelaşi timp transformă materialul în bulgări poroşi şi rezistenţi, pregătindu-l astfel pentru faza de topire reducătoare.

Sulful trece în aceste aparate de prăjire şi aglomerare tot sub formă de bioxid de sulf, însă cu o concentraţie de numai 0,5 — 1,5% în gazele respective, ceea ce nu permite utilizarea lor la fabricarea acidului sulfuric şi ca atare ele sînt aruncate astăzi în atmosferă.

Gazele diluate în SO_2 refulate în atmosferă duc la pierderea iremediabilă a cantităţi importante de sulf şi în paralel cu aceasta la vicierea atmosferei, ceea ce periclitează producţia agricolă şi pomicolă din regiune, precum şi la o atmosferă vătămătoare vieţuitoarelor.

În urma acestei stări de fapt anual se pierde în atmosferă o cantitate de 7000 tone de sulf. Transformat în acid sulfuric aceasta reprezintă

*) Din colectiv mai fac parte ing. I. Dumitrescu, ing. I. Stănoiu şi chim. I. Stoicovici.

circa 20 000 tone acid. Avîndu-se în vedere profilul uzinelor metalurgice, care prevede prelucrarea a 40 000 tone concentrat anual, cifrele de mai sus se măresc și anume, cantitatea de sulf pierdută în atmosferă va fi în acest caz de 10 000 tone ceea ce ar echivala cu circa 30 000 tone acid sulfuric reprezentînd o pierdere de circa 15 000 000 lei anual.

Problema recuperării și valorificării sulfului pierdut cu gazele industriale reziduale a preocupat ani de-a rîndul tehnicienii uzinelor noastre și institutelor de specialitate, fără ca să se obțină pînă în prezent o soluție simplă și economică atît în țara noastră cît și în străinătate.

Posibilitatea de aplicare a uneia sau a alteia din metodele cercetate depinde în special de caracteristicile gazelor reziduale, conținutul în SO_2, temperatura, umiditatea lor, posibilitatea de folosire a produselor obținute și alte condiții tehnico-economice. Aceasta explică și faptul că pînă în prezent nu s-a găsit o metodă a cărei superioritate față de celelalte să fie de netăgăduit.

În metodele ciclice cu suspensii, SO_2 se absoarbe în soluții ce conțin suspensii de oxizi metalici, sulfitul format prin aceasta se separă de faza lichidă și se descompune prin încălziri în cuptoare. I. L. Peisahov [1] și [2] și N. C. Zaloghin [3] au studiat posibilitatea de recuperare a SO_2 din gazele de la arderea cărbunelui folosind soluții cu oxid de magneziu, dar datorită variației concentrației de SO_2 și antrenării de pulberi de MgO randamentele sînt mici.

De asemenea s-au făcut încercări de a separa SO_2 din gaze cu cărbune activ [4] sau silicagel și de a-l desorbi apoi sub formă concentrată prin încălzire. Metodele acestea însă nu au prea mari perspective de utilizare pe scară mare industrială. Aceasta se explică prin faptul că adsorbantul ca să lucreze în condiții optime trebuie ca gazele să fie foarte bine răcite, curățate și uscate. În același timp adsorbantul care este foarte scump își pierde ușor activitatea și trebuie să fie înlocuit periodic.

Dintre metodele ciclice de absorbție descrise în literatură — ce se bazează pe absorbția de SO_2 cu un absorbant lichid la temperaturi joase și desorbția SO_2 prin încălzire — citām :

— Metoda cu soluții de bi- și monofosfat de sodiu [5] și [6] care nu este recomandabilă din cauza costului mare al absorbantului, consumului de vapori și a lipsei metodelor de regenerare a soluțiilor.

— Se poate cita o serie întreagă de absorbanți organici [7], [8] și [9] care au fost studiați pentru concentrarea SO_2 ca dimetilamină, dimetilanilină, di- și trimetilchinolină, toluidină, xilidină, săruri ale acizilor formic și acetic etc. Cel mai mare neajuns al acestor absorbanți îl constituie prețul lor mare și necesitatea unei aparaturi suplimentare pentru recuperarea vaporilor absorbantului din gazele ce merg la coș.

Cel mai mare dezavantaj al metodelor ciclice de absorbție constă în insuficienta stabilitate chimică a absorbantului ceea ce conduce la pierderi atît de SO_2 cît și de absorbanți. Aceste dificultăți au căutat să fie înlocuite prin conducerea procesului pentru obținerea de sulfiți sau sulfați.

Astfel prin absorbție într-o soluție de sulfit — bisulfit de amoniu— se obține SO_2 100% și sulfat de amoniu [10], [11] și [12]. În Canada [13] există o instalație care lucrează după această metodă utilizînd gazele de la prăjirea concentratelor de zinc care au 4% SO_2. În U.R.S.S. o astfel de instalație a fost propusă de Z. P. Rozenknopp [14].

Metoda cu sodă [15] a fost încercată în stație experimentală pentru gaze de la arderea cărbunelui și de la secțiile de acid sulfuric — contact. În afară de faptul că randamentul de recuperare spre sfîrșitul operației este foarte mic nici economia națională nu necesită o cantitate atît de mare de săruri de sodiu ale acidului sulfuros care s-ar obține prin această metodă.

Folosirea metodei cu var [16] și [17] pe cale industrială este limitată datorită costului mare al aparaturii și a posibilităților reduse de utilizare a sărurilor obținute.

Absorbția SO_2 se poate face și cu obținerea de acid sulfuric. Prin dizolvarea în apă în prezența de oxigen, SO_2 se oxidează parțial la acid sulfuric

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

În apă curată reacția merge foarte încet și nu poate avea o însemnătate practică, însă ea este puternic stimulată de catalizatori și anume de ionii metalici [18].

În literatură se găsesc bogate date asupra acțiunii catalitice a sulfatului de mangan. Concentrația optimă găsită [19] a fost de 0,025% Mn. Creșterea concentrației H_2SO_4 în soluție micșorează acțiunea catalitică a $MnSO_4$ [20].

Studiindu-se mecanismul reacției s-au putut obține complecși cu formula $MnSO_4 . SO_2$ [21] ceea ce întărește presupunerile făcute mai înainte [22] și [23].

Deși în laborator s-a obținut un acid de 30—40% cu gaze naturale nu s-a atins o concentrație mai mare de 3—4% datorită acțiunii otrăvitoare a impurităților și în special a fenolului (pentru gaze de la arderea cărbunilor) [24] și [25].

Desigur că utilizarea pe scară industrială a ozonului pentru regenerarea catalizatorului [26] și [27] este inaplicabilă datorită costului, mare al acestuia și a consumului ridicat de energie. De aceea se propune înlocuirea sulfatului de mangan cu piroluzită, dar randamentul de recuperare este foarte mic și consumul de piroluzită este mare [28] și [29].

G. Akde [30] și V. V. Hodge [31], ocupîndu-se de recuperarea soluțiilor de la decapare, care conțin circa 25% $FeSO_4$ și 5% H_2SO_4 subliniază faptul că ele pot fi folosite pentru obținerea unor soluții de $Fe_2(SO_4)_3$ ce conțin și H_2SO_4 diluat și care pot fi utilizate în hidrometalurgia cuprului. Keyes D. B. [32] consideră că metoda poate fi combinată cu procesul de descompunere a $FeSO_4$ (obținut tot din soluțiile de la decapare) prin care rezultă un gaz cu mare umiditate, cu mult praf cu SO_2 și SO_3. Acest gaz poate fi utilizat în procesul de obținere a sulfatului feric.

Experiențele au arătat că se pot oxida soluții conținînd pînă la 70 g Fe pe litru, utilizîndu-se gaze cu 3 — 4% SO_2. Final soluțiile conțin și 9—13% H_2SO_4; productivitatea instalației este de 1 tonă $Fe_2(SO_4)_3$ în 24 ore; randamentul de recuperare a SO_2, 90—93%. Se subliniază că procesul poate fi condus și pentru obținerea de acid sulfuric.

Procesul în sine și mecanismul său nu este încă studiat. Lipsesc de asemenea datele asupra compoziției soluției și a gazelor ceea ce face imposibilă generalizarea și folosirea datelor din literatură pentru diversele condiții posibile în practică.

Pentru lămurirea mecanismului procesului de oxidare a bioxidului de sulf în prezența ionilor de fier determinarea vitezei procesului în condițiile realizării sale industriale s-au făcut de către colectivul nostru încercări de laborator, determinîndu-se influența :

1) Temperaturii,
2) Concentrației Fe^{+2} în soluție,
3) Raportul $SO_2 : O_2$ în gaze,
4) Concentrației SO_2 în gaze.

Rezultatele obținute au fost apoi verificate în stație pilot.

Date obținute în încercările de laborator*)

În concordanță cu scopul propus pentru încercările de laborator s-a montat o instalație care să permită un contact cît mai intim între gazul care conține bioxid de sulf, oxigen și azot și soluția de sulfat feros.

Instalația trebuia de asemenea să permită :

1) Controlul vitezei gazelor.
2) Controlul concentrației SO_2, O_2 și N_2 în gaze.
3) Menținerea temperaturii constante.
4) Menținerea constanței factorilor care determină procesul de absorbție și în special a înălțimei coloanei de lichid.
5) Menținerea constantă a concentrației soluției în fier.
6) Posibilitatea de a lua probe pentru analiză.

Instalația pentru încercările de laborator este arătată în figurile 1 și 2.

Bioxidul de sulf, azotul (care conține $3\%O_2$) și oxigenul vin din butelii (1, 2, 3,) cu o viteză măsurată cu fluometrele (5, 6, 7,). Azotul, bioxidul de sulf și oxigenul se amestecă în vasul 9 (fig. 1).

După vasul de amestecare se lua proba pentru analiza gazelor determinîndu-se conținutul de SO_2 cu iod (metoda Reich) și a oxigenului cu pirogalol.

Amestecul gazos cu conținut de SO_2 necesar trecea în vasul de reacție cu o viteză de 30 l/oră trecînd prin filtru de sticlă G_2 sudat la partea de jos a vasului.

Prin aceasta se obține o fină dispersare a gazelor și un bun contact al lui cu soluția, ceea ce îmbunătățea procesul de absorbție.

Vasul de reacție era prevăzut cu un refrigerent ascendent ca prin încălzire concentrația soluției să nu se schimbe, datorită evaporării apei.

Aparatul era pus într-un termostat [11] cu apă în care temperatura se menținea constantă ($\pm$ 0,5°), cu ajutorul unui termoregulator.

În vas se introduceau 150 cm^3 soluție de sulfat feros ; mersul procesului se urmărea după variația concentrației de Fe^{+2} și Fe^{+3} și H_2SO_4 în soluție. Probele se luau la începutul experienței după 10 minute, 15 minute, 30 minute și la sfîrșit după o oră.

Experiențele s-au făcut prin varierea concentrației Fe^{+2} în soluție de la 0,9 la 7% ; a raportului $SO_2 : O_2$ de la 1 : 1 la 1 : 5 ; a temperaturii de la 20° la 90° ; și a concentrației SO_2 în gaze de la 0,5 la 3% prin menținerea celorlalți factori constanți.

*) Lucrările au fost începute sub conducerea prof. M. E. Pozin, Institutul tehnologic, Leningrad.

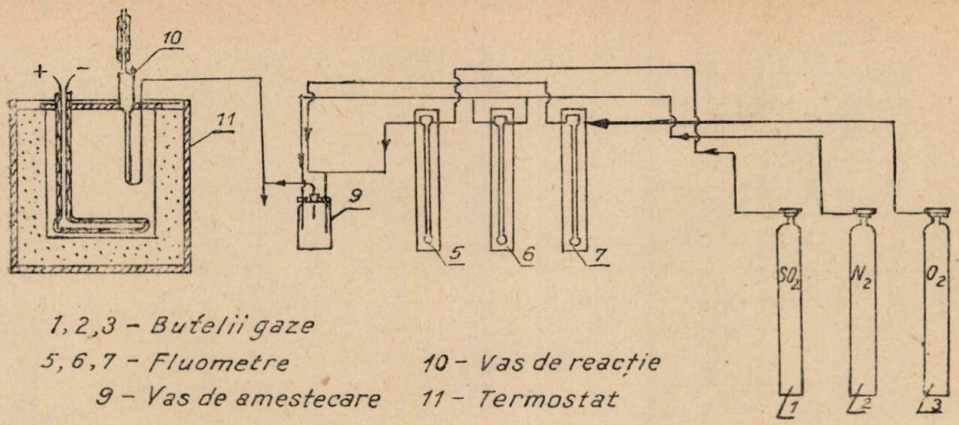


Fig. 1. — Schema instalației de laborator.

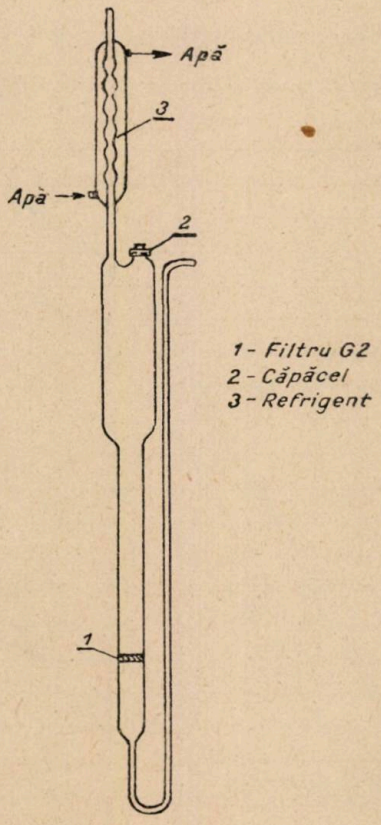


Fig. 2. — Schema vasului de reacție.

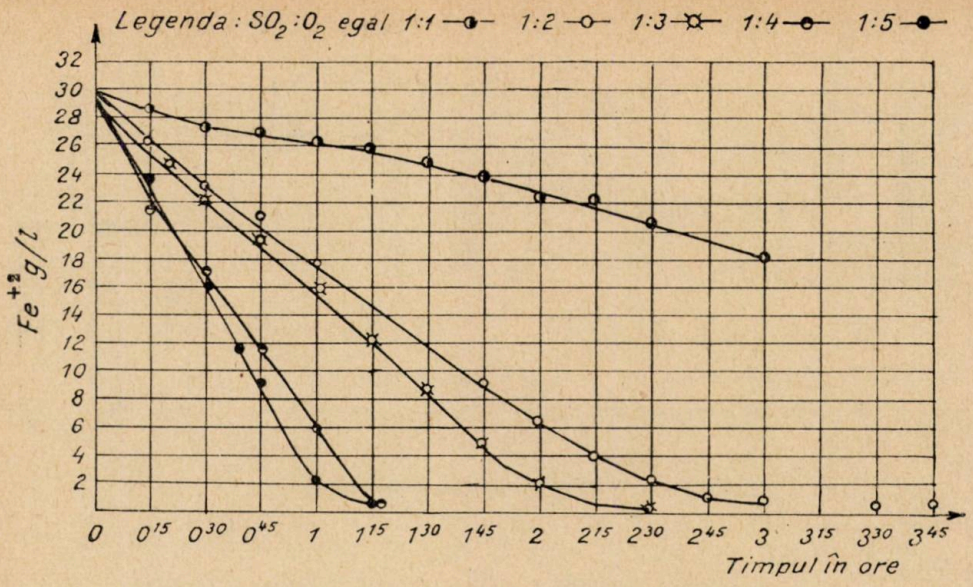


Fig. 3. — Comportarea soluției de $FeSO_4$ cu gaze ce conțin SO_2 și O_2.

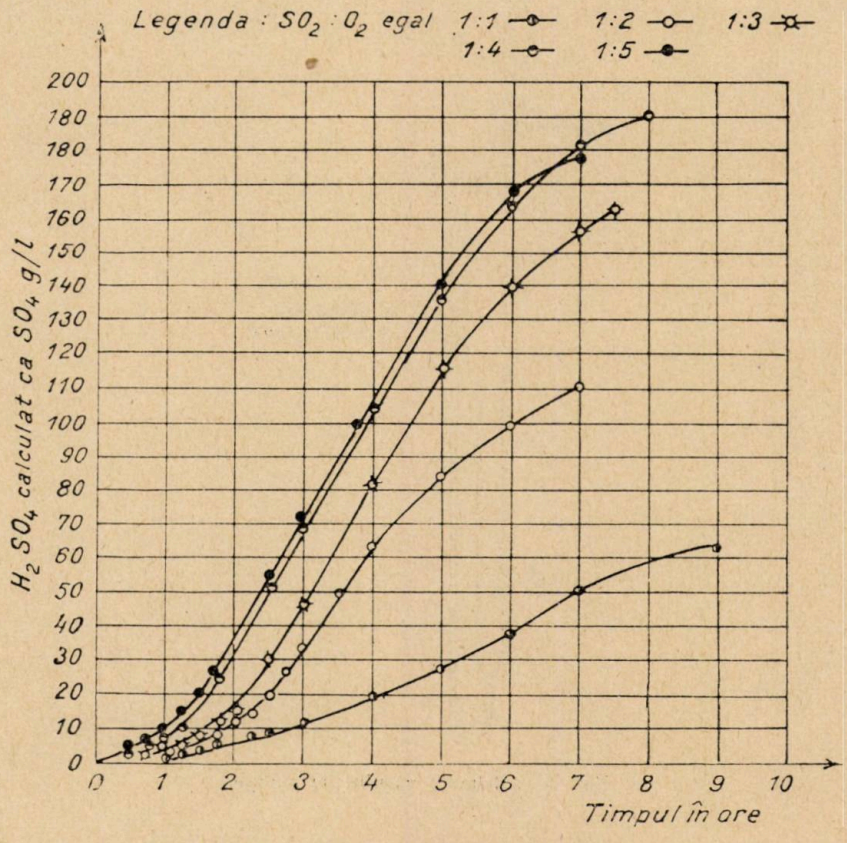


Fig. 4. — Cinetica formării de acid sulfuric.

a. *Influența raportului dintre SO_2 și O_2.* Experiențele au fost făcute la 60°C, concentrația SO_2 în gaze 3%, viteza gazelor 30 l/oră, raportul $SO_2 : O_2 = 1:1$; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; conținutul de fier bivalent în soluție circa 3%.

Rezultatele experiențelor sînt arătate în diagramele din figurile 3 și 4.

La începutul experienței întrucît în soluția inițială se găsește aproape numai fier bivalent se produce doar oxidarea sa în fier trivalent, pe măsură ce se acumulează fier trivalent alături de reacția de oxidare care continuă, începe și reacția inversă de reducere a fierului trivalent în fier bivalent. De aceea curbele din figura 3 reprezintă nu numai reacția de oxidare a sulfatului feros ci rezultatul procesului care constă din următoarele două reacții :

$$2FeSO_4 + SO_2 + O_2 = Fe_2(SO_4)_3 \qquad I$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \qquad II$$

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 \qquad III$$

Din figura 3 se observă că viteza procesului sumar rămîne aproape constantă pînă la oxidarea celei mai mari părți din fier bivalent în fier trivalent, deși reacția de oxidare are caracter de încetinire.

După cum rezultă din datele prezentate, cu creșterea concentrației de oxigen în gaze și deci cu micșorarea raportului $SO_2 : O_2$ viteza oxidării $FeSO_4$ se mărește. Astfel după 3 ore pentru $SO_2 : O_2 = 1:1$, gradul de oxidare a Fe atinge 40%, iar pentru $SO_2 : O_2 = 1:2$—97,4%. Pentru $SO_2 : O_2 = 1:3$ oxidarea este practic terminată după 2 ore 30 minute și pentru $SO_2 : O_2 = 1:4$ după 1 oră 15 minute.

Pentru $SO_2 : O_2 = 1:5$ viteza oxidării nu este cu mult mai mare față de viteza corespunzătoare pentru $SO_2 : O_2 = 1:4$; probabil procesul începe să fie limitat de viteza de absorbție a SO_2. Figura 4 caracterizează cinetica formării acidului sulfuric. Acidul sulfuric se formează în perioada de oxidare a Fe^{+2} prin reacția II de reducere a sulfatului feric format. Viteza de acumulare a H_2SO_4 este însă foarte mică. De aceea această perioadă poate fi denumită perioada de inducție. Viteza de acumulare a acidului crește după oxidarea celei mai mari părți din Fe^{+2} în Fe^{+3}. Acidul sulfuric se formează prin oxidarea catalitică a SO_2 în soluție în prezența ionilor de fier ca urmare a producerii concomitente a celor două reacții succesive (I, II), ceea ce face ca raportul dintre sulfații feros și feric să rămînă neschimbat și să aibă loc numai o creștere a concentrației acidului sulfuric în soluție (III).

Prin creșterea concentrației de oxigen în gaze se produce nu numai mărirea concentrației acidului sulfuric în soluție ci crește și viteza de acumulare a acidului.

Aceasta se datorește creșterii gradului de oxidare (cantitatea de Fe^{+3} care ia parte la reacție), ceea ce atrage după sine și mărirea gradului de reducere, pînă la o anumită limită determinată de absorbția SO_2.

La începutul experienței cu $SO_2 : O_2 = 1:5$, viteza absorbției oxigenului depășește viteza absorbției SO_2. De aceea cantitatea de fier care ia parte la proces este mai mică și viteza de acumulare a acidului se micșo-

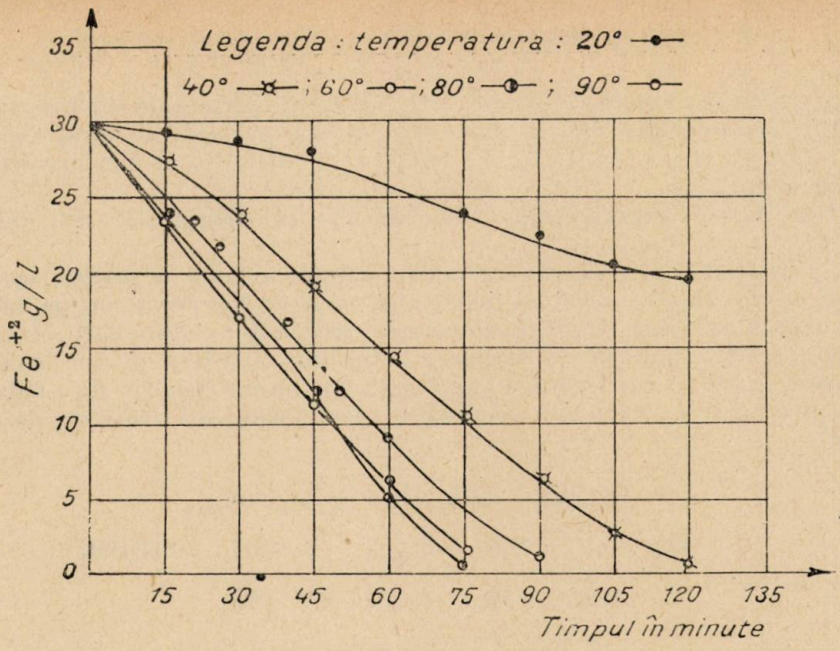


Fig. 5. — Comportarea soluției de $FeSO_4$, cu gaze ce conțin SO_2 și O_2.

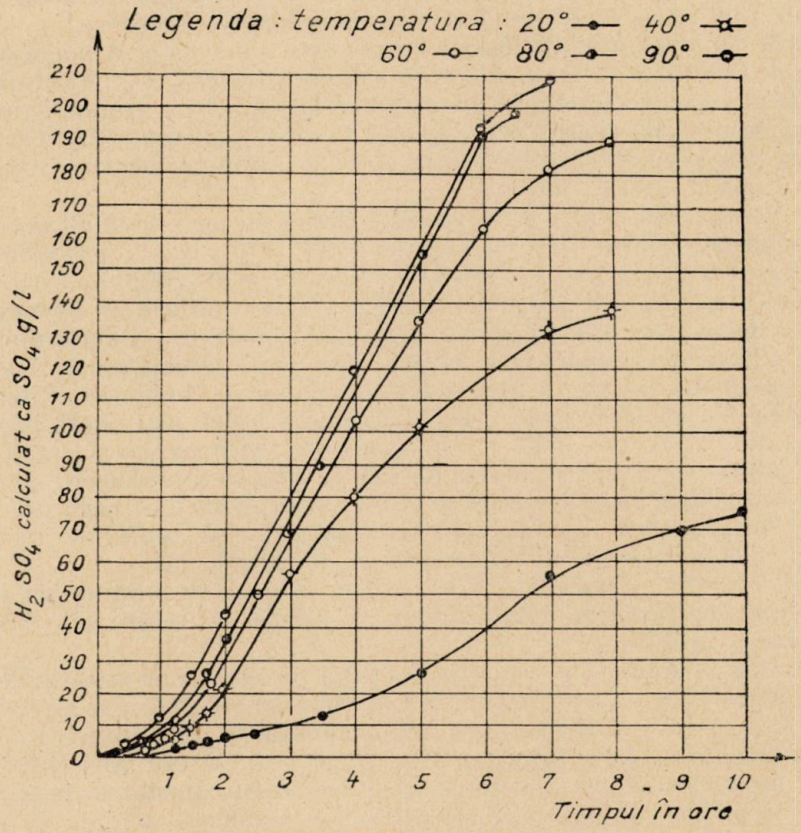


Fig. 6. — Cinetica formării acidului sulfuric.

rează mult mai repede decît pentru $SO_2 : O_2 = 1 : 4$. Totuşi datorită micşorării perioadei de inducţie ea rămîne superioară celei corespunzătoare la $SO_2 : O_2 = 1 : 4$. Rezultatele obţinute prin încercări ulterioare cu $SO_2 : O_2 = 1 : 6$ sînt apropiate de cele pentru $SO_2 : O_2 = 1 : 5$.

b. *Influenţa temperaturii.* Experienţele au fost făcute pentru 20°, 40°, 60°, 80°, şi 90°C. Conţinutul de SO_2 în gaze 3%, raportul $SO_2 : O_2 = 1 : 4$, viteza gazelor 30 l/oră. Conţinutul de fier bivalent în soluţie circa 3%. Rezultatele sînt date în diagramele din figurile 5 şi 6.

Creşterea temperaturii atrage după sine accelerarea reacţiilor chimice. De aceea şi viteza procesului de oxidare creşte cu temperatura. Însă asupra procesului de absorbţie acţionează două forţe contrare: temperatura în sensul încetinirii şi reacţiile chimice în sensul accelerării întrucît cu temperatura viteza reacţiilor chimice creşte şi deci cantitatea de gaze dizolvate se consumă mai repede. De aceea creşterea temperaturii va produce la început creşterea vitezei procesului sumar şi apoi micşorarea sa.

În experienţele noastre la temperatura de 90°C s-a observat încetinirea acumulării de Fe^{+3} în soluţie.

La 20°C, acidul sulfuric se acumulează în special în perioada de oxidare a $FeSO_4$. Mersul încet al reacţiilor chimice determină cantitatea mică de fier ce ia parte la reacţie, de aceea viteza de acumulare a acidului scade, începînd chiar cu 5,5% H_2SO_4.

Creşterea temperaturii produce şi mărirea vitezei de acumulare a acidului precum şi a concentraţiei acidului în soluţie, ca urmare a micşorării perioadei de inducţie şi a măririi cantităţii de fier care ia parte la reacţie. La 90°C viteza de acumulare a acidului continuă să crească (relativ puţin) cu toate că acumularea de Fe^{+3} se încetineşte.

Înclinarea curbelor arată totuşi că această mărire a vitezei totale se datoreşte micşorării perioadei de inducţie.

c. *Influenţa concentraţiei $FeSO_4$ în soluţie**). S-au studiat concentraţii de $FeSO_4$ în soluţie de circa 3%, 5%, 10% şi 18%, conţinutul de SO_2 în gaze 4%. Amestecul gazos s-a făcut din SO_2 şi aer, viteza gazului de 10 l/oră, raportul $SO_2 : O_2 = 1 : 4$, temperatura 70°C.

Rezultatele sînt date în diagramele din figurile 7 şi 8.

După cum se vede creşterea cantităţii de fier bivalent în soluţie între limitele studiate, grăbeşte procesul de oxidare, ceea ce era de aşteptat întrucît viteza reacţiilor chimice creşte şi aceasta atrage după sine mărirea vitezei de absorbţie.

Conţinutul mare de Fe^{+2} nu împiedică mersul normal al procesului totuşi viteza de acumulare a acidului creşte cu micşorarea concentraţiei de ioni de Fe^{+2} în soluţie.

Într-adevăr cu creşterea cantităţii de Fe^{+2} în soluţie creşte pînă la oarecare limită determinată de absorbţia SO_2 şi cantitatea de fier care ia parte la proces, ceea ce conduce la mărirea concentraţiei de H_2SO_4. Totuşi mărirea concentraţiei de Fe^{+2} în soluţie peste 30 g/litru, nu se recomandă întrucît se măreşte perioada de inducţie şi deci viteza acumulării de acid scade.

În toate seriile de experienţe prezentate la punctele a, b, c, s-a observat independent de condiţiile în care au fost conduse experienţele, o încetinire a procesului chimic în totalitatea sa cu creşterea acidităţii

*) La experienţe a participat şi P. Şabaşova, Institutul tehnologic, Leningrad.

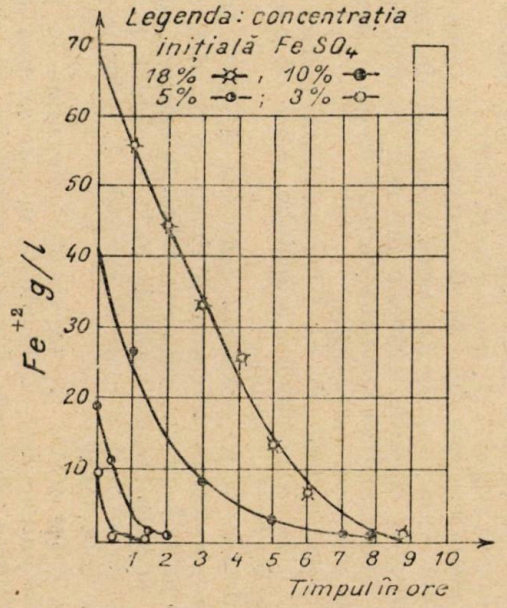


Fig. 7. — Comportarea soluției de $FeSO_4$ cu gaze ce conțin SO_2 și O_2.

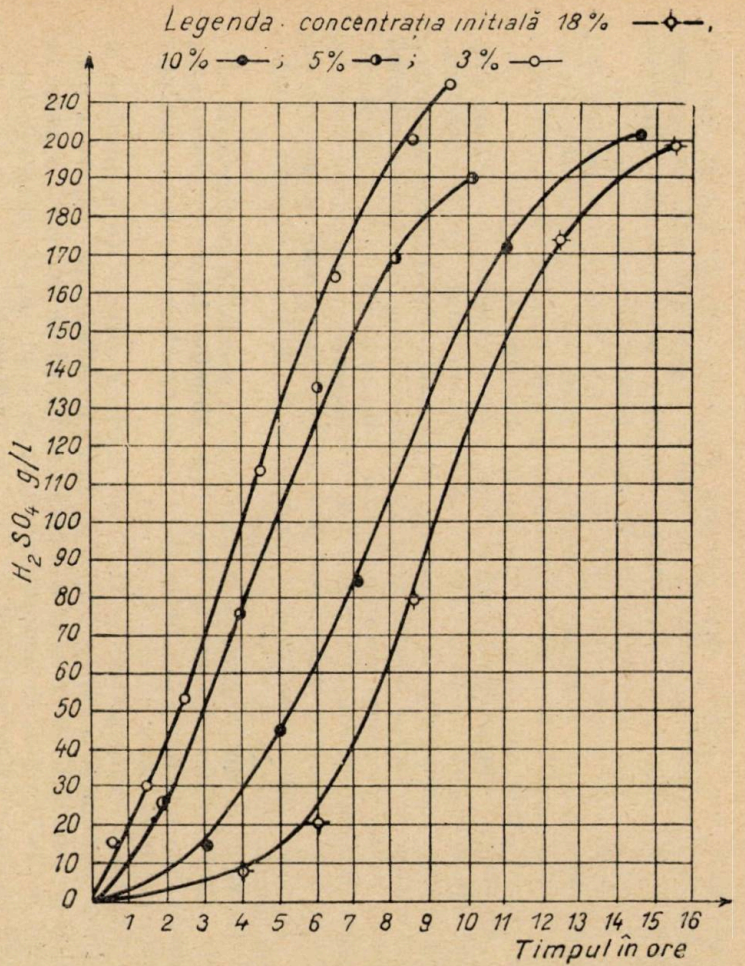


Fig. 8. — Cinetica formării acidului sulfuric.

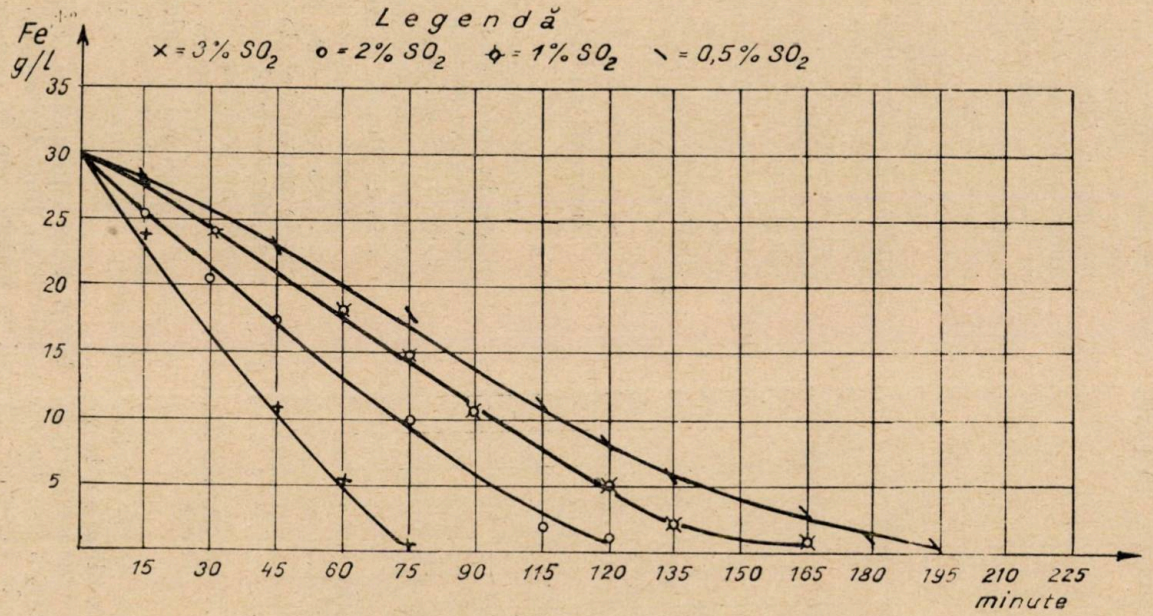


Fig. 9. — Influenţa concentraţiei SO_2 asupra oxidării Fe^{+2}.

soluției ceea ce se explică prin înrăutățirea procesului de absorbție pe măsura acumulării de acid sulfuric.

d. *Influența concentrației de SO_2 în soluție.* Experiențele au fost făcute cu concentrație de SO_2 în gaze de 3, 2, 1 și 0,5%. Temperatura de lucru 80°C, viteza gazului 30 l/oră, concentrația ionilor de Fe^{+2} circa 3%, raportul $SO_2 : O_2 = 1 : 4$. Din rezultatele obținute reiese că, prin micșorarea concentrației de SO_2 în gaze se încetinește procesul de oxidare deoarece viteza reacțiilor chimice scade și ca urmare se micșorează și viteza de absorbție.

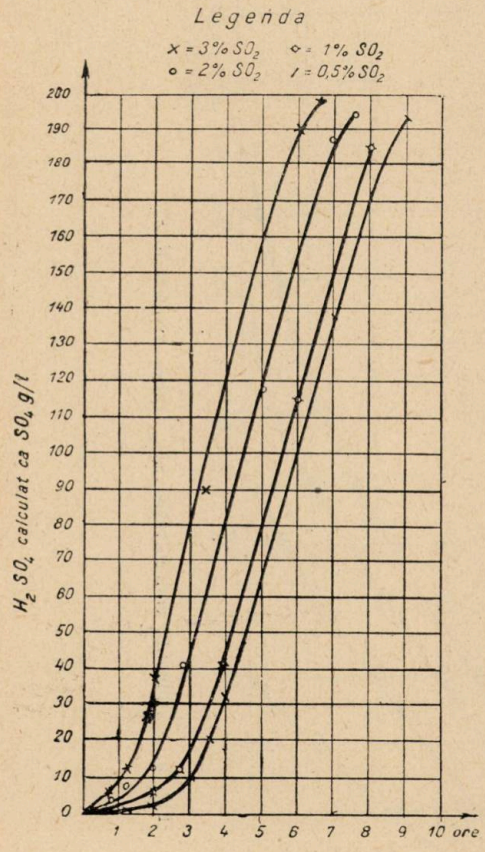


Fig. 10. — Cinetica formării acidului sulfuric.

Procesul însă încă nu este limitat de absorbția SO_2, gradul de reducere (cantitatea de Fe^{+2} care ia parte la reacție) este suficient de mare pentru a menține o viteză de acumulare a acidului sulfuric ridicată cu toată influența măririi perioadei de inducție. În diagramele din figurile 9 și 10 se poate urmări acest lucru.

Încercări cu gaze naturale

Pentru verificarea datelor obținute în laborator, prin experiențe cu gaze sintetice, s-a trecut la cercetări cu gaze naturale. Experiențele au fost executate la Uzina de Plumb „1 Mai" Ferneziu.

Aceste gaze erau trase din conducta prin care trec spre coș gazele provenite de la prăjirea concentratelor plumboase pe cuptoare monoetajate Tellerofen.

Deci, aparatura care este descrisă mai jos a îndeplinit condițiile de absorbție a gazelor așa cum provin ele de la cuptoare și anume cu conținut ridicat de praf (3 g/m³) și o umiditate ridicată.

Faptul că există o oscilație destul de pronunțată în ceea ce privește conținutul în SO_2 a gazelor, nu constituie un impediment așa cum rezultă din încercările de laborator. Avînd în vedere cele de mai sus, instalația a fost adaptată noilor condiții, prevăzîndu-se un sistem de reținere a apei și a prafului antrenat.

Instalația utilizată se compune din următoarele :

1. Un prim filtru care avea menirea să rețină majoritatea cantității de praf antrenată și care se compunea dintr-un tub de sticlă în care s-a introdus vata de sticlă tasată. Gazele trecînd prin acest tub erau astfel filtrate.

2. Ieşind din filtru de praf, gazele treceau printr-un vas spălător în care era introdus H_2SO_4 concentrat. Aici se reţinea apa din gaze şi o parte din praf.

3. Pentru a reţine ultimele porţiuni de praf conţinute în gaze şi stropii de acid sulfuric antrenaţi în vasul spălător, gazele erau trecute în al doilea tub de sticlă umplut.

4. Pentru a afla debitul de gaze acestea treceau după sistemul de filtrare printr-un fluometru.

5. Urma apoi vasul de reacţie construit asemenea celui din laborator, însă cu dimensiuni mai mari.

Vasul era prevăzut cu un refrigerent ascendent pentru condensarea vaporilor de apă, antrenaţi cu gaze. În felul acesta s-a menţinut concentraţia în ioni de fier constantă.

Pentru menţinerea unei temperaturi constante vasul de reacţie era introdus într-un termostat cu apă încălzită cu ajutorul unei serpentine de aburi.

6. Gazele erau aspirate cu ajutorul unei pompe de vid situată la sfîrşitul sistemului care asigură trecerea gazelor prin placa poroasă şi spumarea prin coloana de lichid.

7. Pentru determinarea compoziţiei gazelor s-au luat probe după filtrare şi după vasul de reacţie, determinîndu-se SO_2 cu iod prin metoda Reich, iar O_2, CO_2, CO cu aparatul Orsat.

S-a determinat influenţa concentraţiei ionilor de fier în soluţie şi a temperaturii şi s-a stabilit concentraţia maximă de acid ce se poate obţine.

a. *Influenţa concentraţiei ionilor de fier.* S-au făcut experienţe cu soluţii ce conţineau Fe^{+2} 1,9%, 3,3%, 3,8% şi 6,8%, debitul de gaze a fost de 35 l/oră, temperatura de lucru 80°C, durata experienţelor a fost de 10 ore fiecare.

Curba reprezentînd influenţa concentraţiei Fe^{+2} în soluţie, asupra randamentului de recuperare, este dată în diagrama din figura 11.

Rezultatele obţinute confirmă datele rezultate prin încercările de laborator cu gaze sintetice, şi anume faptul că randamentul scade cu creşterea concentraţiei de ioni Fe^{+2} peste 3%. Randamentul de recuperare a SO_2 creşte aproape liniar cu mărirea concentraţiei ionilor Fe^{+2} în soluţie pînă la 2,8% cînd atinge valoarea maximă de 96%.

Creşterea concentraţiei de ioni Fe^{+2} peste 2,8% în soluţie nu este recomandabilă întrucît face ca randamentul să scadă, descreşterea însă nu este funcţie liniară de concentraţia soluţiei de sulfat feros.

b. *Influenţa temperaturii.* Pentru determinarea influenţei temperaturii s-au făcut încercări la 20, 40, 80 şi 90°C. Concentraţia Fe^{+2} în soluţie circa 3%, debitul 35 l/oră, durata experienţelor 10 ore fiecare.

Temperatura influenţează în mod pozitiv asupra procesului deşi viteza de absorbţie ar trebui să scadă.

Aceasta se explică prin faptul că acţiunea temperaturii asupra reacţiilor chimice este mai puternică, viteza de reacţie crescînd, cantitatea de gaze dizolvate se consumă mai repede ceea ce face ca şi viteza de absorbţie să crească.

Cu toate acestea nu este recomandabil să se lucreze la temperaturi peste 80°C, întrucît se obţine o evaporare prea intensă.

De altfel randamentul la 90°C, nu este cu mult mai mare faţă de cel obţinut la 80°C.

BUDAPESTI MŰSZAKI KÖZPONTI KÖNYVTÁR 1848

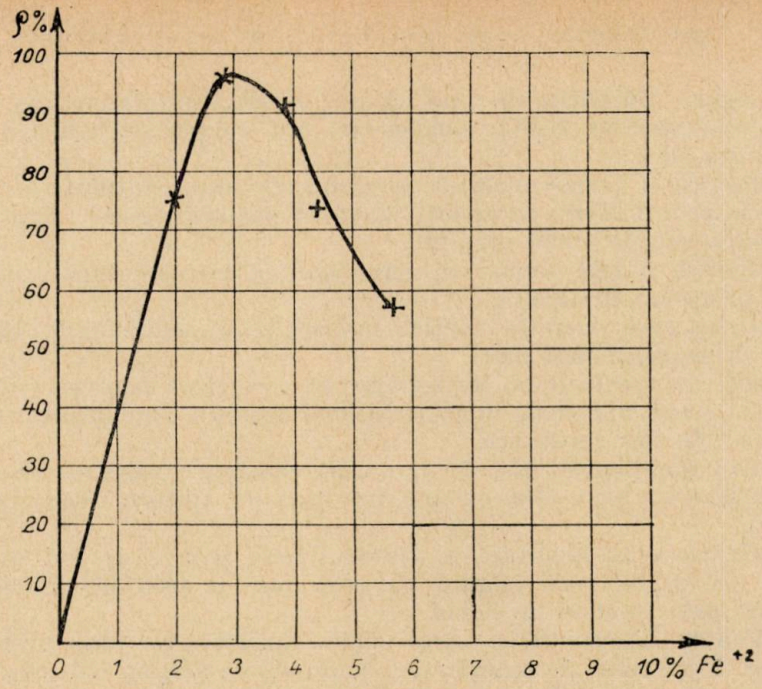


Fig. 11. — Curba influenței concentrației Fe^{+2} asupra randamentului de recuperare.

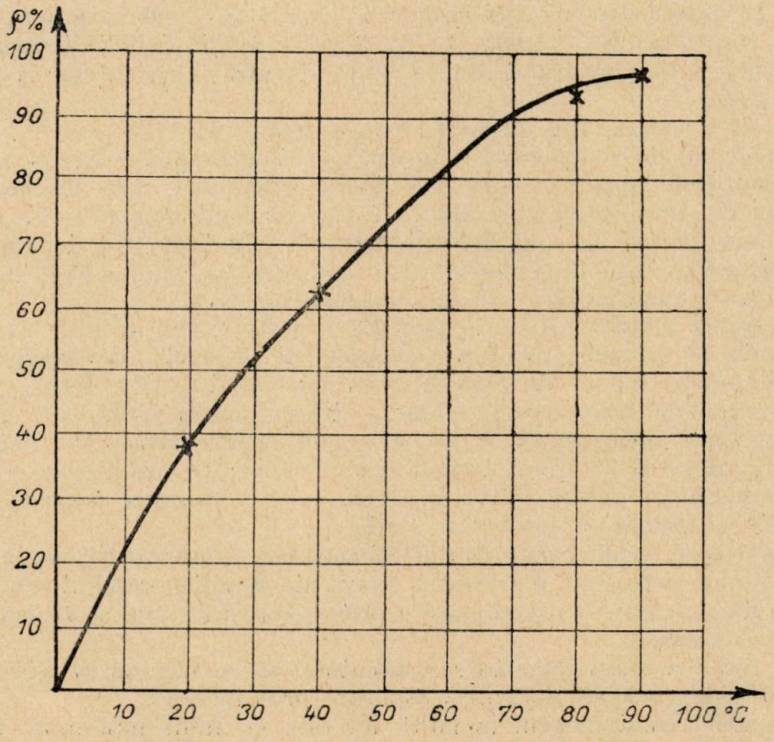


Fig. 12. — Influența temperaturii asupra randamentului de recuperare.

Curba influenței temperaturii asupra randamentului de recuperare este arătată în diagrama din figura 12.

c. *Determinarea concentrației maxime a acidului sulfuric obținut.* Pentru determinarea concentrației maxime a acidului ce se poate obține s-au făcut experiențe în condițiile optime determinate mai înainte.

Temperatura de lucru 80°C, concentrația ionilor Fe^{+2} circa 3%, debitul 35 l/oră.

Timpul de lucru a fost 24 de ore după care analiza gazelor a arătat că absorbția nu mai are loc.

Concentrație maximă obținută a fost de 280 g/l H_2SO_4.

Încercări în faza pilot

În urma experimentărilor efectuate în laborator și cu gaze naturale, s-a trecut la încercări în faza pilot. Instalația folosită cu o capacitate de circa 30 kg H_2SO_4/24 ore, a fost următoarea :

Din conducta de gaze a cuptoarelor de prăjire Tellerofen se trag gazele printr-o conductă de diametrul 100 mm de tablă de fier.

Această conductă este prevăzută cu un șuber, cu un ștuț pentru termometru și un ștuț pentru luarea probelor de gaze.

Temperatura gazelor este de circa 150°C, conținutul lor de praf fiind de 3 g/m³ și SO_2 0,5 — 1%.

Conducta de fier se racordează apoi cu o țeavă de plumb de același diametru prin care gazele intră în primul desprăfuitor. Acesta este confecționat din tablă de plumb de 5 mm de formă cilindrică. Capacul superior este ușor demontabil și turnul este prevăzut cu două capace perforate între care se așază bucăți de cocs sub 2 cm. Diametrul acestui desprăfuitor este de 0,8 m și înălțimea de 1,2 m. Pentru a se evita efectul de deformare datorită depresiunii, turnul este prevăzut cu întăriturii de fier.

Din primul desprăfuitor gazele intră în cel de-al doilea desprăfuitor identic cu primul din punct de vedere constructiv la care însă pătura filtrantă este constituită din vată de sticlă.

În urma trecerii gazelor prin aceste desprăfuitoare conținutul de praf al gazelor scade pînă la 0,2 g/m³ iar temperatura se micșorează cu circa 30°. Din cauza volumului redus al acestor desprăfuitoare ele nu fac față decît un timp relativ scurt, circa 50 ore, după care masa filtrantă trebuie înlocuită.

De aici gazele trec prin suflanta care le vehiculează în intreaga instalație. Această suflantă este de tipul cu două pișcoturi și are un debit de 160 m³/oră, la o presiune de 0,6 atmosfere, și este acționată prin cuplare directă de un motor de 7 CP.

De aici gazele trec în vasul de reacție care este format dintr-un cilindru de plumb cu diametrul 600 mm și înălțimea de 1500 mm.

La partea inferioară este prevăzut cu un capac cu flanșe necesar prinderii plăcii poroase și repartizării uniforme a gazului pe întreaga placă.

La partea de sus turnul este prevăzut cu un ștuț pentru ieșirea gazelor.

Pentru încălzirea și menținerea temperaturii de ~80°C în interiorul vasului s-a prevăzut un încălzitor dintr-o serpentină de plumb. Drept agent de încălzire s-a folosit aburul.

Pentru observarea mersului spumării, vasul de reacție este prevăzut cu trei vizoare.

Pentru umplerea turnului și menținerea concentrației de ioni de fier constante prin adăugarea de apă, s-a prevăzut un tub de plumb în formă de gît de lebădă.

În scopul arătat mai sus (menținerea constantă a concentrației în ioni de fier), conducta de evacuare a gazelor din vasul de absorbție este prevăzută cu un răcitor de apă.

Pentru reținerea particulelor de lichid, s-a montat la sfîrșitul sistemului un turn prevăzut la exterior cu o manta de răcire. Cu toate aceste măsuri efectul epavorării și antrenării nu s-a putut înlătura complet ci doar în proporție de 60—70%, din lipsă de spații pentru construirea unor aparate mai corespunzătoare, și a fost necesar să se introducă o cantitate suplimentară de apă.

Desigur că aceasta a influențat determinarea posibilităților reale ale instalației de formare a acidului sulfuric prin pierderea stropilor de acid antrenați o dată cu gazele în atmosferă.

La primele încercări spumarea s-a realizat cu ajutorul unei plăci de pîslă prinsă într-o montură de plumb. Placa s-a dovedit necorespunzătoare din punct de vedere mecanic distrugîndu-se după 8 ore de funcționare.

S-a trecut atunci la confecționarea unei plăci poroase din bucăți de cocs tăiate în plăcuțe de grosime de 3 cm, și cît mai regulat. Placa s-a dovedit corespunzătoare din punctul de vedere al porozității, realizîndu-se o spumare bună dar rezistența mecanică a fost slabă.

Încercările executate cu această placă în condițiile stabilite prin experiențele făcute anterior, ne-au permis a studia și a trage concluziile necesare asupra desfășurării procesului tehnologic în faza pilot.

În timp de 3 ore oxidarea fierului este terminată, concentrația soluției în Fe^{+2} menținîndu-se constantă la 0,5—0,6% după care timp reacția de formare a acidului sulfuric se accelerează.

Odată cu creșterea acidității soluției și deci mărirea densității se observă descreșterea continuă a spumării, care spre terminarea șarjei se transformă într-o simplă barbotare.

Soluția acidă obținută în încercările făcute a avut o concentrație de 26 — 27% H_2SO_4 liber, dar care în mod real trebuie să fie mai mare din cauza antrenărilor de picături odată cu gazele.

Randamentul de recuperare atins a fost de 78%, dar în încercările efectuate în condițiile noastre de lucru, problema obținerii unui randament maxim a devenit secundară din următoarele cauze :

— Pentru realizarea unei înspumări mari ne era necesar ca placa să fie supusă la o presiune maximă, de aceea nu s-a putut micșora debitul de gaze în raport cu dimensiunea vasului de reacție și a cantității de soluție, lucrîndu-se cu un exces de gaze.

— S-a socotit că randamentul de absorbție poate fi îmbunătățit și va atinge cel puțin 90% prin legarea mai multor vase de reacție prin care se vor barbota gazele.

S-au făcut de asemenea încercări de separare a sulfatului feric și de concentrare a acidului sulfuric. Separarea nu prezintă dificultăți din

punct de vedere tehnic. Se propune o separare în două etape : evaporarea pînă la 50% H_2SO_4 răcirea și filtrarea cristalelor de $Fe_2(SO_4)_3$ (70% din total) și apoi evaporarea pînă la degajarea vaporilor de SO_3 și cînd apar cristale de sulfat feric, ce se filtrează.

Printr-o evaporare directă la peste 50% H_2SO_4 depunerea se face brusc printr-o prindere în masă a întregului lichid, separarea acidului de sarea depusă făcîndu-se apoi greu și cu pierderi. Acidul obținut corespunde la următoarea analiză chimică :

H_2SO_4	= 71%	Pb	= 0,027%
Fe	= 0,24%	Cu	= 0,056%
Zn	= 0,056%	Rez.	= 2,08%

Sulfatul feric astfel separat este tratat la cald cu fier (șpan) spre a se regenera sulfatul feros.

Pentru a obține o bună înspumare au fost încercate și plăci ceramice obținute de la ICIMC, care s-au dovedit perfecte din punctul de vedere al rezistenței mecanice și chimice dar gradul de porozitate era prea mare și absorbția a mers mai încet.

Faza pilot a arătat însă unele greutăți ce se ivesc atunci cînd se lucrează pe scară mare.

Astfel, vehicularea gazelor, realizată simplu în stația pilot poate deveni o problemă serioasă în faza industrială, cînd în mod normal stratul de lichid ce trebuie străbătut se mărește și cînd pentru a se asigura un randament de absorbție cît mai ridicat, vor fi necesare două sau mai multe turnuri așezate în serie.

De aceea s-au făcut încercări folosindu-se ca mijloc de spumare aparatul tip Pozin.

Trebuie arătat că această încercare de a realiza o astfel de spumare se face pentru prima oară în țara noastră.

S-au făcut multe încercări folosindu-se plăci de plumb de 7 mm grosime cu diametrul găurilor și distanța între ele diferită. În găuri viteza gazului trebuie să fie astfel ca să permită menținerea lichidului deasupra grătarului și formarea spumei.

S-au folosit două turnuri unul pentru desprăfuire și al doilea pentru absorbție SO_2.

S-a realizat o desprăfuire de 90% și încercările au dovedit că prin acest sistem se poate obține o desprăfuire totală utilizînd un turn cu două etaje. Consumul de energie este mult mai mic în comparație cu alte sisteme de desprăfuire, cicloane filtre saci, filtre electrice.

În ceea ce privește absorbția SO_2 rezultatele nu sînt concludente. Sînt încă necesare numeroase încercări pentru determinarea condițiilor optime : debit de gaze, viteza gazului prin secțiunea liberă a plăcii și turnului, debitul de lichid și înălțimea stratului de spumă pe placă.

Rezultatele obținute pînă acum însă au dus la concluzia că metoda propusă poate fi realizată industrial recuperîndu-se cu randamente mari bioxidul de sulf aruncat în atmosferă. În felul acesta se obține o cantitate importantă de acid sulfuric și fără consum de pirită, astăzi deficitară. În plus se va realiza o asanare aproape completă a atmosferei în jurul uzinei respective eliminîndu-se toate neajunsurile pe care aceste gaze le produc prin aruncarea lor în atmosferă.

РЕКУПЕРАЦИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА ИЗ БЕДНЫХ ГАЗОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Сообщение I

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Были проделаны опыты по использованию SO_2, содержащегося в бедных газах металлургии цветных металлов, путем поглощения в растворе сернокислого железа (закисного). При этом получается 30% серная кислота, содержащая также и 3% Fe в виде $Fe_2(SO_4)_3$.

Выделение сернокислого железа (окисного) протекает в две стадии: выпаривание до 50% H_2SO_4, охлаждение, фильтрование и затем выпаривание до 70% H_2SO_4 и фильтрование кристаллов сульфата. Предлагается именно этот метод работы, так как в результате непосредственного выпаривания до 70% H_2SO_4, осаждение происходит резко и вся жидкость целиком загустевает в массу, так что отделение кислоты затрудняется и сопровождается потерями.

Выделенное таким образом сернокислое железо (окисное) обрабатывается при нагревании железной стружкой для регенерации сернокислого железа (закисного).

Установленными в лаборатории оптимальнымн условиями работы были:

а) концентрация Fe в растворе 3%.

б) Оптимальная температура 80° С.

в) Соотношение SO_2: O_2 в газах превосходящее 1 : 4.

г) Концентрация SO_2 в газах может изменяться в широких пределах (была исследована между 0,5 и 3%).

д) Коэфициент извлечения SO_2 был равен 96%.

Полупромышленные испытания подтвердили полученные лабораторные результаты.

Продолжаются испытания в связи с постройкой абсорбционной башни типа Позина (изученной впервые в нашей стране), а также в связи с определением оптимальных характеристик последней при абсорбции.

Аппарат типа Позина был испытан и для обеспыливания. Опыты показали превосходство этой системы над всеми прочими системами обеспыливания: малый расход энергии, большие коэффициенты обеспыливания, простота аппаратуры и ухода за ней.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема лабораторной установки.
Рис. 2. — Схема реакционного сосуда.
Рис. 3. — Поведение раствора $FeSO_4$ по отношению к газам, содержащим SO_2 и O_2.
Рис. 4. — Кинетика образования серной кислоты.
Рис. 5. — Поведение раствора FeSO по отношению к газам, содержащим SO_2 и O_2.
Рис. 6. — Кинетика образования серной кислоты.
Рис. 7. — Поведение раствора $FeSO_4$. по отношению к газам, содержащим SO_2 и O_2.
Рис. 8. — Кинетика образования серной кислоты.
Рис. 9. — Влияние концентрации SO_2 на окисления
Рис. 10. — Кинетика образования серной кислоты.
Рис. 11. — Кривая влияния концентрации Fe^{+2} на выход.
Рис. 12. — Влияние температуры на выход.

RÉCUPÉRATION DU BIOXYDE DE SOUFRE DES GAZ PAUVRES DE LA MÉTALLURGIE NON FERREUSE

NOTE I

(RÉSUMÉ)

On a fait des essais pour récupérer le SO_2 des gaz pauvres de la métallurgie des métaux non ferreux, par absorption dans une solution de sulfate ferreux. On obtient un acide sulfurique à 30% qui contient également 3% de Fe sous forme de $Fe_2(SO_4)_3$.

La séparation du sulfate ferrique se fait en deux étapes : évaporation jusqu' à 50% de SO_4H_2, refroidissement, filtration et ensuite, évaporation jusqu'à 70% de SO_4H_2 et filtration des cristaux de sulfate. On propose ce procédé, parce que par l'évaporation directe à 70% de SO_4H_2, le dépôt se fait d'un coup, par une prise en masse du liquide tout entier, la séparation de l'acide se faisant difficilement et avec des pertes.

Le sulfate ferrique ainsi séparé est traité à chaud avec de la limaille de fer pour régénerer le sulfate ferreux.

Les meilleures conditions de travail déterminées au laboratoire ont été :

a) Concentration du Fe en solution à 3%.

b) Température optime : 80°.

c) Rapport $SO_2 : O_2$ dans les gaz, plus grand que 1 : 4.

d) La concentration du SO_2 dans les gaz peut varier entre de larges limites (on a fait l'étude entre 0,5 et 3%).

e) Rendement de la récupération : 96%.

Les expériences à la phase pilote ont confirmé les résultats obtenus au laboratoire.

On continue les essais pour la construction d'une tour d'absorption du type Pozine (étudiée pour la première fois en Roumanie) et pour déterminer ses meilleures caractéristiques dans le cas de l'absorption du SO_2.

La tour du type Pozine a également été essayée pour le dépoussiérage. Les expériences ont prouvé la supériorité de ce système de dépoussiérage : consommation réduite d'énergie, rendements élevés, appareillage simple et d'entretien facile.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'installation de laboratoire.
Fig. 2. — Schéma du récipient de réaction.
Fig. 3. — Comportement de la solution de $FeSO_4$ avec des gaz contenant du SO_2 et O_2.
Fig. 4. — Cinétique de la formation de l'acide sulfurique.
Fig. 5. — Comportement de la solution de $FeSO_4$ avec des gaz contenant du SO_2 et O_2.
Fig. 6. — Cinétique de la formation de l'acide sulfurique.
Fig. 7. — Comportement de la solution de $FeSO_4$ avec des gaz contenant du SO_2 et O_2.
Fig. 8. — Cinétique de la formation de l'acide sulfurique.
Fig. 9. — Influence de la concentration en SO_2 sur l'oxydation du Fe^{+2}.
Fig. 10. — Cinétique de la formation de l'acide sulfurique.
Fig. 11. — Courbe de l'influence de la concentration en Fe^{+2} sur le rendement de récupération.
Fig. 12. — Influence de la température sur le rendement de récupération.

BIBLIOGRAFIE

1. I. L. Peisahov, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1940, nr. 10, p. 6.
2. — *Trudî soveşciania po ocistke promîşlennih gazov.* Metallurgizdat, Moscova, 1941, p. 224.
3. N. C. Zaloghin, Novosti tehniki, 1940, nr. 21—22, p. 46.
4. G. I. Ciufarov, *Trudî Vsesaiuznovo siezda po osnovnoi himiceskoi promîşlennosti.* ONTI goshimizdat, Moscova, 1932.
5. T. D. Averbuh i Strejnev, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1940, nr. 6, p. 13.
6. M. N. Merlis, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1937, nr. 11—12, p. 14.
7. E. P. Fleming a. T. C. Fitt, Ind. Eng. Chem., 1950, t. 2, nr. 11, p. 2253.
8. C. Roesner, Metall und Erz, 1937, t. 34.
9. V. T. Postnikov i A. A. Astaseva, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1940, t. 17, nr. 3, p. 4.
10. H. F. Johnston a. P. W. Leppla, J. Am. Chem. Soc., 1934, t. 56, p. 2233.
11. H. F. Johnston, Ind. Eng. Chem., 1935, t. 27, nr. 3, p. 587.
12. H. F. Johnston a. J. Read, Ing. Eng. Chem., 1938, t. 30, nr. 1, p. 101.
13. H. F. Johnston a. A. D. Singh. Ind. Eng. Chem., 1940, t. 32, nr. 8, p. 37.
14. Z. P. Rozenknopp i I. N. Sokin, Buletin Izobretenii, 1937, nr. 11, p. 9.
15. M E. Pozin, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1944, nr. 6, p. 14.
16. J. L. Pearson a. all., J. Inst. Electr. Engrs., 1935, t. 77, nr. 463, p. 1.
17. N. G. Zaloghin i S. M. Suher, *Ocistka dîmovîh gazov.* Gosenergoizdat, Moscova, 1940.
18. N. F. Johnston, Ind. Eng. Chem., 1931, t. 23, nr. 5, p. 559.
19. R. L. Copson a. J. W. Payne, Ind. Eng. Chem., 1933, t. 25, nr. 8, p. 909.
20. L. I. Kastanov i V. P. Rijov, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1936, t. 13, nr. 20, p. 1225.
21. L. I. Kastanov i T. A. Gulianskaia, Jurnal obşcei himii, 1936, t. 6, nr. 2, p. 227.
22. M. K. Grozdovski, Isvestia VTI, 1933, nr. 4.
23. — Jurnal fiziceskoi himii, 1935, t. 4, nr. 4, p. 520.
24. L. I. Kastanov i V. P. Rijov, Isvestia VTI, 1935, nr. 7, p. 37; nr. 8, p. 43.
25. — Jurnal obşcei himii, 1936, t. 6, nr. 4, p. 549.
26. — Jurnal obşcei himii, 1936, t. 6, nr. 5, p. 732.
27. S. S. Vasiliev, Novosti tehniki, 1936, nr. 58—59, p. 12.
28. I. L. Peisahov i B. A. Certkov, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1940, t. 17, nr. 10, p. 6.
29. I. L. Peisahov, Jurnal himiceskoi promîşlennosti, 1950, nr. 3, p. 71.
30. G. Agde, St. U. E., 1937, 57, 789.
31. V. V. Hodge, Ind. Eng. Chem., 1939, t. 31, nr. 11, p. 1364.
32. D. B. Keyes, Chem. Met. Eng., 1946, t. 53, nr. 5, p. 126.
33. M. E. Pozin, I. P. Muhlionov şi L. Vasilescu, Jurnal prikladnoi himii, 1955, t. 28, nr. 5, p. 260.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIA PULBERILOR

STUDII EXPERIMENTALE ÎN VEDEREA STABILIRII CONDIŢIILOR DE OBŢINERE A FIERULUI POROS PENTRU CUZINEŢI*)

DE

G. DAN, O. ŞTEFAN şi A. PROTOPOPESCU

I. Generalităţi

Întrebuinţarea pulberilor metalice ca materie primă, permite producerea directă a pieselor de forme simple sau complicate, fără folosirea practicelor metalurgice obişnuite şi obţinerea de proprietăţi sau asociaţii de proprietăţi, care nu pot fi realizate de produsele metalurgiei clasice.

Astfel, dezvoltarea corpurilor metalice de porozitate controlată, a condus la o industrie nouă prin care se pot obţine cuzineţi, roţi dinţate şi filtre.

Fabricarea produselor poroase pentru cuzineţi constituie unul din domeniile cele mai importante ale metalurgiei pulberilor.

Ideea conducătoare în fabricarea cuzineţilor prin metodele metalurgiei pulberilor nu a fost reproducerea aliajelor cunoscute care se fabrică prin turnare, ci pe de o parte combinarea de metale şi nemetale nealiabile (Cu—Sn—grafit etc), iar pe de alta, obţinerea unei anumite structuri, şi anume a unei structuri poroase.

Această structură — spre deosebire de cazul produselor turnate în care porii sînt relativ mari şi aşezaţi neregulat şi nu au nici o legătură între ei, scăzînd numai proprietăţile mecanice fără a oferi nimic în schimb — conţine o mulţime de pori mici, 20—30% în volume [1], pori, care sînt în legătură unul cu celălalt şi de asemenea cu suprafaţa piesei.

Datorită acestei structuri, cuzineţii poroşi, impregnaţi cu ulei, posedă proprietăţi de *auto-ungere* şi pot fi deci utilizaţi în locuri în care ungerea de la exterior este inaccesibilă.

Procesul de auto-ungere care se întîlneşte la funcţionarea acestor lagăre are loc datorită unor acţiuni directe şi indirecte [2]. Presupunînd că rotaţia începe, mişcarea axului are o acţiune de pompare a uleiului din pori; în acelaşi timp, datorită frecării, se degajă căldură, cuzinetul se dilată, porii micşorîndu-se; uleiul, devenit mai fluid este împins afară din cuzinet. În acest fel, între ax şi lagăr, uleiul formează un film continuu,

*) Studiul de faţă constituie o primă etapă a cercetărilor de laborator. Acestea vor fi continuate în vederea verificării modului de funcţionare a cuzineţilor precum şi pentru stabilirea unor condiţii economice optime.

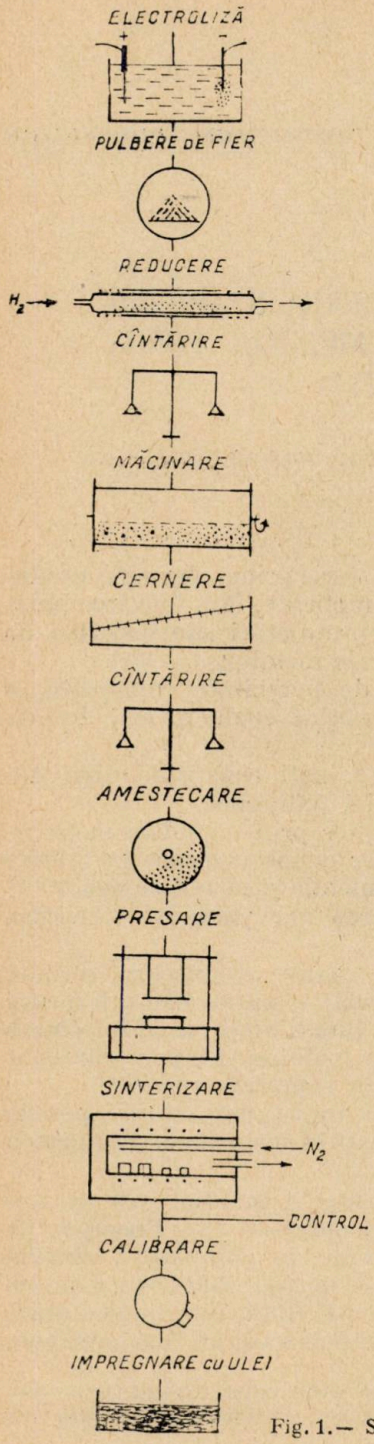


Fig. 1.— Schema fabricării cuzineților din fier poros.

care permite funcționarea, fără contact metal pe metal, ci prin intermediul stratului de ulei.

Porii foarte mici și mulți asigură o alimentare uniformă cu ulei, chiar la presiuni mici.

Grosimea stratului se reglează automat, în funcție de viteză și temperatură, uleiul, la încetinirea sau întreruperea mișcării, fiind reabsorbit în pori prin capilaritate. Totuși un film subțire de ulei rămîne reținut pe suprafața cuzinetului datorită tensiunilor superficiale, evitîndu-se astfel în permanență contactul metal pe metal.

În ceea ce privește gradul de porozitate, o porozitate mai mare, spre 30%, se recomandă pentru sarcini mici, vitezele putînd fi eventual mai mari, iar o porozitate mai redusă mergînd pînă la minimum 10—15%, dimpotrivă pentru sarcini mai mari, dar în orice caz, viteze mici [3].

În concluzie fierul poros pentru cuzineți, constituie un material nou care poate fi întrebuințat, în locurile în care ungerea este inaccesibilă, în special pentru viteze mici de rotație și mișcări neregulate sau alternative, asigurînd în acest caz o bună funcționare și o ungere suficientă.

În ramurile industriale cele mai variate, cuzineții din fier poros, pot înlocui cuzineții masivi din bronz, alamă, fonte speciale sau materiale sintetice.

Din analiza literaturii cercetate, rezultă că schema fabricării cuzineților din fier poros, pornind de la o materie primă potrivită — în cazul nostru pulbere electrolitică fabricată în țară — comportă fazele indicate în figura 1.

Fierul electrolitic așa cum este livrat de fabrică cuprinde circa 8% oxizi de fier și în consecință trebuie supus unei operații de reducere în hidrogen. În funcție de condițiile în care se conduce reducerea, se produce o oarecare sinterizare a pulberii așa încît, pulberea trebuie măcinată și sortată pe site oprindu-se numai fracțiunile cu granulație potrivită. Pulberea cu granulație optimă, după amestecare

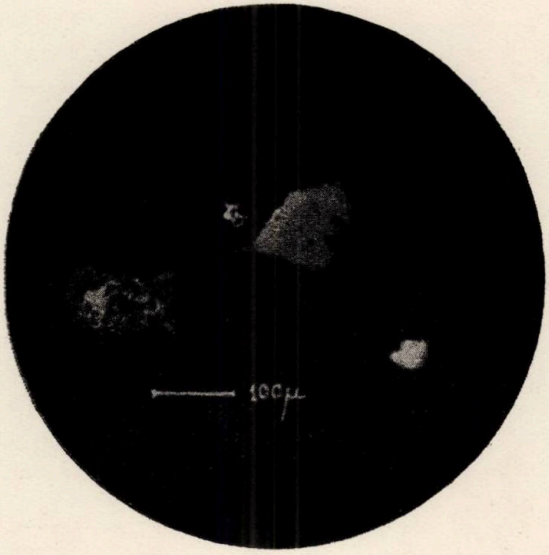
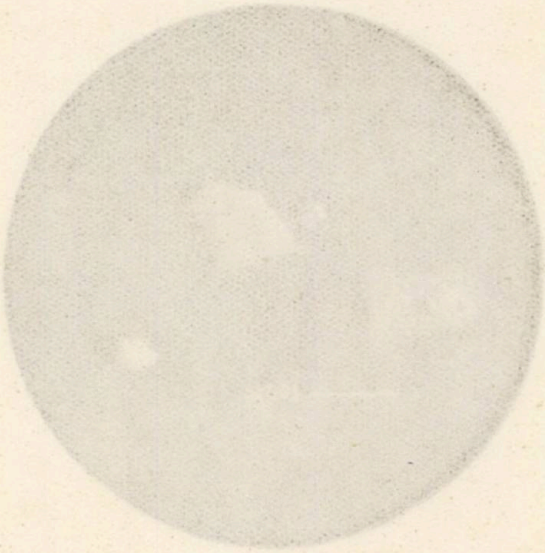


Fig. 2. — **Microsecțiuni prin pulbere de fier electrolitic. Neatacat. 100 : 1.**



cu substanțe ușor lubrefiante și volatile, este presată iar produsul presat supus procesului de sinterizare în atmosferă protectoare. Produsele din fier poros care rezultă, sînt aduse la dimensiunile exacte prin operații de așchiere cu scule dure pentru păstrarea porilor și apoi impregnate în ulei.

După sinterizare se face un control al fabricației determinîndu-se contracția, densitatea, duritatea, rezistența la compresiune și microstructura.

Literatura recomandă pulberi de fier de granulații cuprinse între 50—300μ amestecate cu circa 1% liant volatil, presate la 3—4 tone /cm² și apoi sinterizate la 1000—1200°C timp foarte scurt, sub o oră; rezultă produse poroase cu caracteristicile indicate în tabloul nr. 1, [2], [4], [5] și [6].

Tabloul nr. 1

Caracteristicile fierului poros comparativ cu cîteva aliaje obișnuite pentru cuzineți

Denumire	Densitate g/cm³	Duritate Brinell kg/mm²	Rezistență la rupere kg/mm²	Rezistență la compresiune kg/mm²	Porozitate %
Aliaje pe bază de cositor (80%)	7—9	31—35	7—8	1000	—
Bronz masiv	8—8,6	40—60	15	3500	—
Fier poros	5—6,5	40—50	5—15	2500—3000	10—25

Pentru fabricarea lagărelor din fier poros s-a utilizat pulberea de fier electrolitic produsă în țară. Pulberea este livrată cu caracteristicile indicate în tabloul nr. 2.

În microsecțiuni făcute prin pulberea de fier electrolitic (fig. 2) se poate observa cum granulele de fier sînt învelite într-un strat de oxizi.

Tabloul nr. 2

Caracteristicile pulberii de fier electrolitic

Caracteristici	%	g/cm³
umiditate . . . . . max.	0,5	
rezidiu insolubil în acizi . . . . . „	0,2	
fier metalic . . . . min.	90,0	
oxizi de fier (Fe_2O_3) max.	8,0	
carbonat de calciu „	0,6	
rezidiu pe sită 0,09 „	0,5	
greutate specifică netasată . . . . „	—	2,5

După cum se vede, particulele de fier așa cum sînt livrate au dimensiuni mai mici decît dimensiunile cerute particulelor de pulbere pentru lagăre din fier poros. Lucrul acesta a fost remediat în operația următoare de reducere.

II. Descrierea operațiilor pe faze

A. REDUCEREA

Reducerea pulberii de fier electrolitic se face în curent de hidrogen. Operația de reducere se efectuează așa cum se poate observa în figura 3, într-un cuptor tubular încălzit electric cu rezistențe de silit și cu reglaj automat al temperaturilor pînă la 1350°. Puterea cuptorului este 13,5 kwh; 6 rezistențe de silit sînt așezate în jurul unui tub de porțelan cu ∅ 69/54 mm și lungime de 1200 mm.

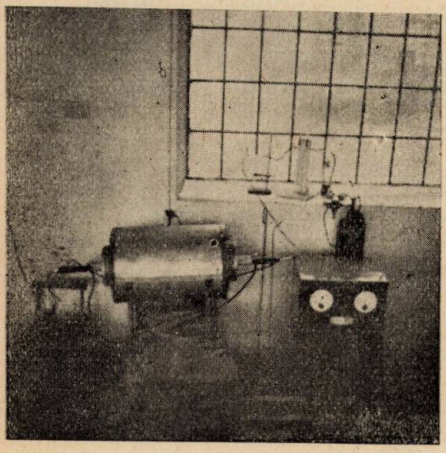


Fig. 3. — Instalația de reducere în hidrogen a pulberii de fier electrolitic.

În tubul de porțelan al cuptorului se introduce tubul de reacție, o țeavă de oțel cu ∅ 33/27 mm și lungime de 1600 mm, cu capetele răcite prin circulație de apă pentru a permite legături etanșe prin cauciuc.

Pulberea se așază uniform prin rostogolire în tubul de reacție pe porțiunea centrală (600 mm).

Se poate trata într-o operație o porțiune de 300 cmc sau circa 750 g de pulbere de fier.

S-au făcut încercări de reducere la temperaturile de 700°, 720°, 750°, și 780°C cu durate de la 3 pînă la 7 ore.

Pulberea redusă obținută fiind parțial sinterizată, a fost ușor mojarată și sortată pe site.

Fracțiunile de pulberi de fier, în procente în greutate, obținute prin sortare pe site după reduceri făcute la diverse temperaturi și durate, sînt indicate în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Fracțiuni de pulbere de fier redusă, sortată pe site

Nr. crt.	Temp. °C	Timp ore	% în greutate								Cant. pulbere utilă %
			0,30— 0,25	0,25— 0,20	0,20— 0,15	0,15— 0,12	0,12— 0,10	0,10— 0,09	0,09— 0,07	0,07— 0,06	0,06	
1	700	4,00	—	—	—	—	—	—	—	—	95	5,0
2	720	4,00	—	—	—	—	—	—	—	—	76	14,0
3	750	7,00	1,41	1,24	2,50	3,49	4,14	3,25	11.49	13,65	58,83	41,2
4	750	4,00	2,00	0,94	2,44	3,00	2,59	3,40	6,32	14,85	64,46	35,5
5	780	4,00	2,12	1,43	3,06	3,53	1,83	3,03	9,07	12,59	63,34	36,6
6	780	5,50	3,48	2,05	4,92	5,42	3,45	5,75	10,93	11,60	52,40	47,6
7	780	5,75	3,24	3,33	5,41	6,51	2,66	4,17	11,93	13,87	49,88	50,1
8	780	7,00	4,93	2,58	5,27	6,38	4,73	7,45	8,88	14,48	45,30	54,7

Din tablou se vede că pentru reducerea făcută la 700° și 720° C sinterizarea este prea puțin importantă iar cantitatea de pulbere de granulație potrivită scopului urmărit este prea mică.

La temperaturi și durate mai mari această cantitate crește cum se poate urmări și pe curbele din figurile 4 și 5, ajungînd la 50% și peste. În general se poate observa că timpul și temperatura acționează în același sens.

Mersul reducerii se poate urmări prin produsele de reacție, vaporii de apă, care pot fi observați cum se condensează în prelungitor. În acest

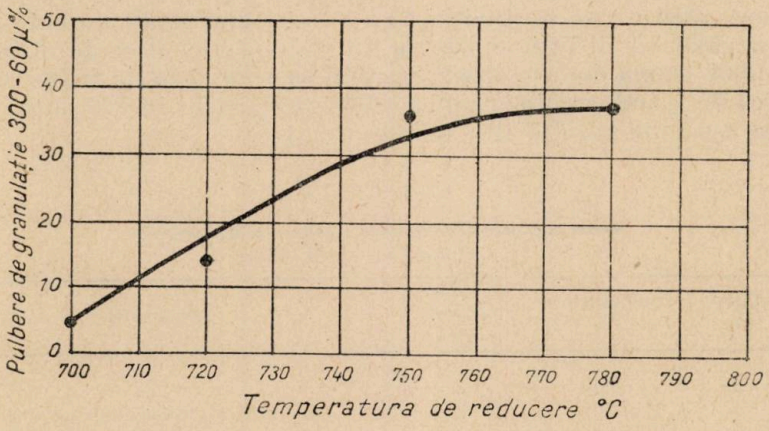


Fig. 4. — Variația cantității de pulbere cu granulație 60—300 μ în funcție de temperaturile de reducere (durata 4 ore).

mod se poate observa momentul în care reacția începe și se sfîrșește.

În condițiile de lucru arătate mai sus reducerea apare observabilă pe la 620°. După ce reacția s-a terminat, adică nu se mai observă degajare

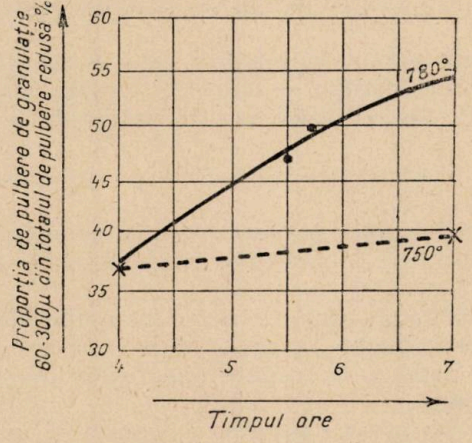


Fig. 5. — Variația cantității de pulbere cu granulație 60—300 μ în procente, obținută după reduceri la temperaturi și durate variabile.

de vapori de apă în prelungitor, se continuă încă o jumătate de oră trecerea de hidrogen, la temperatura de lucru.

Nu s-a încercat să se mărească proporția de 50% de pulbere cu granulație 60—300μ, pentru că scoaterea din tubul de reacție este cu atît mai grea cu cît sinterizarea este mai avansată.

Debitul de hidrogen a fost variat în cursul reacției între 0,04 și 0,32 l/min.

S-a constatat că la debite prea mici reacția durează prea mult, probabil pentru că produsele reacției stagnează în tub încetinind mersul reacției mai departe; de asemenea debite prea mari nu sînt recomandabile din cauza răcirii care se produce și a consumului inutil de hidrogen.

S-a găsit că debitul optim în timpul reacției este de 0,16 l/min.

Ținînd seama de cele observate mai sus, un ciclu de reducere care să dea circa 50% pulbere de granulație 60—300μ făcut în instalația descrisă, decurge așa cum rezultă din tabloul nr. 4.

Tabloul nr. 4

Mersul unei operații de reducere a pulberii de fier electrolitic

Cantitatea tratată circa 750 g

Timp h	Temperatură °C	Debit de hidrogen l/min	Observații
0	20	0,4	
1	20	0,4	— se pune în funcțiune cuptorul.
2	780	0,16	— se trece cuptorul pe automat.
8	780	0,16	— se oprește cuptorul.
10	560	0,09	
12	440	0,09	
14	260	0,09	
24	100	0,09	

B. PREGĂTIREA PULBERII PENTRU PRESARE

Pulberea redusă, parțial sinterizată, este scoasă din tubul de reacție Produsul rezultat se rupe și se poate mojara ușor.

După mojarare, se sortează pe site reținîndu-se numai fracțiunile 60—300μ.

Secțiuni prin pulberile reduse și sortate pe site se pot observa în micrografiile din figurile 6 și 7.

În aceste microsecțiuni se poate observa aspectul globular ramificat al particulelor de pulberi, particulele apar uniforme fără urme de oxizi (compară cu fig. 2).

Greutățile specifice aparente netasate ale pulberilor reduse (60—300μ) din diverse șarje de reducere au variat între 1,54 și 1,67 g/cm³; greutățile specifice mai mari, au corespuns operațiilor de reducere conduse la temperaturi mai înalte.

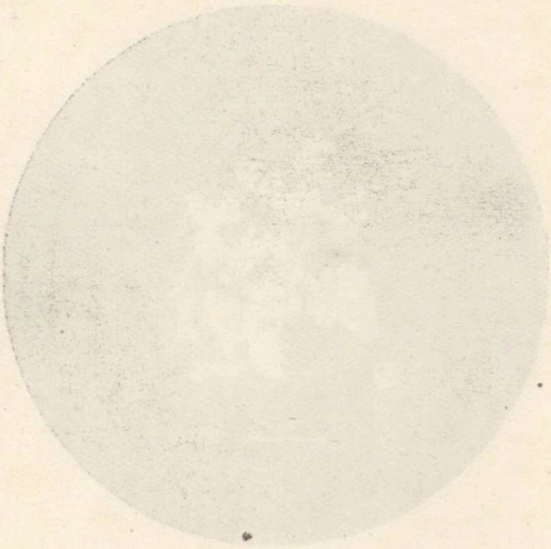
Pulberea înainte de presare așa cum s-a arătat la pagina 326, se amestecă cu produși lubrefianți volatili care ușurează presarea și contribuie în oarecare măsură la formarea porozității.

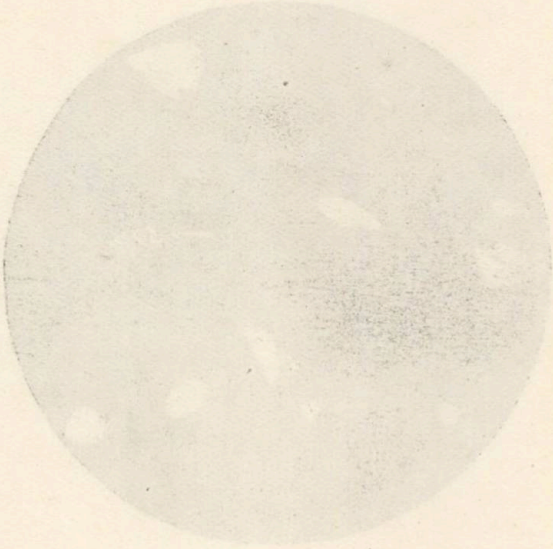
S-au încercat: parafina, glicerina, acetona, alcoolul, benzina și benzenul.

După presare, suprafețele cele mai curate și lucioase s-au obținut cu glicerină și benzen. Durități ceva mai mari și porozități mai mici la

Fig. 6. — Microsecţiuni prin pulberi reduse şi sortate.
Fracţiunea 0,30—0,25 mm. Neatacat. 100 : 1.

Fig. 7. — Microsecţiuni prin pulberi reduse şi sortate.
Fracţiunea 0,10—0,09 mm. Neatacat. 100 : 1.





celelalte condiții egale s-au obținut cu glicerină și parafină. Probele păstrate cîteva zile nesinterizate au căpătat în general suprafețe mate, mai mult sau mai puțin degradate. Suprafețele cele mai curate s-au obținut la probele presate cu glicerină.

Din aceste motive s-a ales glicerina.

În ceea ce privește cantitatea de lubrefiant s-a verificat că circa 1% reprezintă o proporție potrivită.

C. PRESAREA

Pentru presare s-au întrebuințat matrițe simple cu care s-au obținut corpuri cilindrice cu un diametru, aproximativ egal sau ceva mai mare decît înălțimea, pentru satisfacerea unor relații găsite în literatură [2]

$\frac{h}{\varnothing} = 0{,}9.$

h = înălțimea produsului presat,

$\varnothing$ = diametrul.

Încercările de presare s-au făcut în scopul obținerii unor produse cu greutăți specifice cuprinse între 5 și 6,3 g/cm³, cum se poate urmări din tabloul nr. 5.

Tabloul nr. 5

Greutățile specifice obținute pentru produse presate la diverse presiuni specifice *)

Nr. crt.	Nr. probei	Greutatea aparentă a pulberii netasate g/cm³	Presiunea specifică tone/cm²	Greutatea specifică a produsului presat g/cm³	$\frac{h}{\varnothing}$
1	28	1,54	2,4	5,08	$\frac{18}{20}$
2	35	1,57	2,4	5,65	„
3	36	1,57	2,4	5,47	„
4	37	1,57	2,4	5,58	„
5	29	1,54	3,6	5,76	„
6	39	1,57	3,9	6,20	„
7	40	1,57	3,9	6,23	„
8	44	1,61	3,9	6,25	„
9	48	1,67	3,9	6,29	„
10	51	1,67	3,9	6,25	„
11	30	1,54	5	6,07	„
12	31	1,54	6,5	6,18	„
13	47	1,67	4	6,27	$\frac{35}{50}$
14	43	1,61	4	6,10	$\frac{50}{50}$
15	46	1,67	4	6,18	„

*) În toate probele s-a utilizat drept liant glicerină în proporție de 1% în greutate.

Din tabloul nr. 5, ca și din diagramele din figurile 8 și 9, rezultă:

Greutatea specifică a produsului presat crește cu presiunea specifică utilizată (fig. 8 pentru pulberi cu greutate aparentă netasată 1,54 și 1,57).

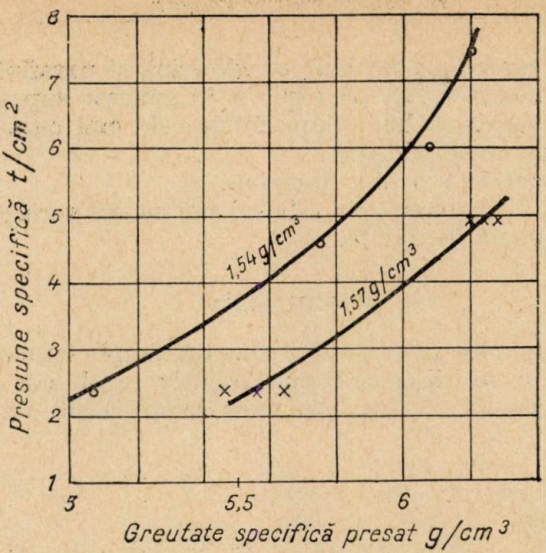


Fig. 8. — Variaţia greutăţii specifice a produsului presat în funcţie de presiunea specifică.

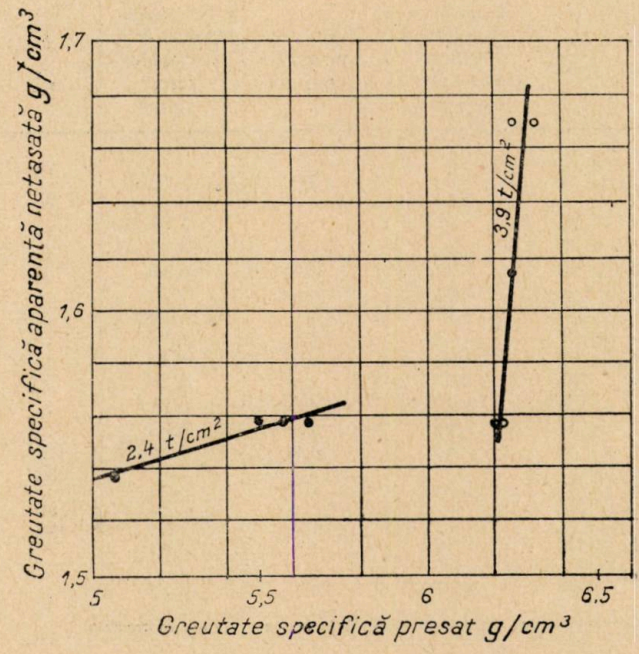


Fig. 9. — Variaţia greutăţii specifice a produsului presat în funcţie de greutatea specifică aparentă iniţială.

Pentru a obține produse de greutate specifică egală din pulberi cu greutăți specifice aparente diferite, pulberea mai ușoară trebuie presată mai puternic (fig. 8) sau pentru o presiune specifică dată se obțin produse mai grele din pulberi cu greutate aparentă mai mare (fig. 9); acest efect apare mai pronunțat la presiuni specifice mai mici (fig. 9).

În cazul ultimelor 3 poziții din tabloul nr. 5 se poate observa că la același raport între înălțime și diametru — dar pentru un produs cu dimensiuni liniare de circa 2 ori mai mari — s-au obținut valori mai mici pentru greutatea specifică.

Rezultă că o presiune specifică de 4 t/cm^2, aplicată unor pulberi cu greutăți specifice aparente cuprinse între 1,5—1,6 g/cm^3 și cu dimensiunile particulelor între 60—300μ, dă produse presate cu greutăți specifice în jurul valorii 6 g/cm^3. Greutatea specifică variază puțin în funcție de dimensiunile produsului presat, cel puțin în domeniul cercetat (vezi tabloul nr. 5).

D. SINTERIZAREA

Operația de sinterizare se efectuează într-o atmosferă controlată, neutră sau ușor reducătoare, pentru a exclude contactul cu oxigenul; efectul vătămător al oxigenului sau în general al unor gaze care formează cu materialele metalice ce se sinterizează, produși de reacție nedoriți, la temperaturi ridicate, este mult mărit din cauza porozității acestor produse și deci a suprafețelor considerabil de mari care intră în joc.

Primele încercări de sinterizare s-au făcut în atmosferă de hidrogen.

Utilizarea hidrogenului este scumpă și datorită pericolului de explozie, cere un control riguros și sistematic. Pe de altă parte produsele presate din pulberi reduse, pot fi păstrate scurt timp fără a se degrada, de aceea s-a încercat și s-au obținut rezultate bune întrebuințînd la sinterizare, ca atmosferă protectoare, azotul.

Azotul industrial conține circa 4% oxigen și de aceea a fost purificat

Tabloul nr. 6

Rezultatele sinterizării (probele finale) *)

Nr. crt.	Nr. probei	Greut. aparentă a pulberii netasate	Greut. specifică a produselor presate	Durata	Greutatea specifică a produselor sinterizate	Contracție	Porozitate (calculat)	Duritate H_B 32,5/30''/2,5	Observații
		g/cm^3	g/cm^3	min.	g/cm^3	%	%	kg/mm^2	
1	35	1,57	5,65	120	5,65	0,37	28	23,8	în hidrogen
2	38	1,57	6,25	240	6,23	0	23,5	29,7	„ „
3	39	1,57	6,20	120	6,15	0	23,5	31,2	„ „
4	40	1,57	6,23	120	6,21	0	21	31,2	„ „
5	41	1,57	6,27	240	6,20	0	22	29,7	„ „
6	46	1,67	6,10	10	6,10	0	22	47,5	în azot (Ø 50 mm)
7	47	1,67	6,27	10	6,27	0	20	47,5	în azot (Ø 50 mm)
8	49	1,67	6,14	10	6,16	0	21	47,5	în azot (Ø 20 mm)
9	51	1,67	6,26	10	6,20	0	22	42,4	în azot (Ø 20 mm)

*) Toate probele au fost sinterizate la 1050°C și s-a întrebuințat drept liant glicerină, în proporție de 1% în greutate.

prin trecere peste strunjitură de cupru la 700°C; procentul de oxigen a scăzut de la 4% la 0% (metoda Orsat).

Sinterizările în atmosferă de hidrogen s-au făcut în aceeași instalație în care s-a redus pulberea, cu deosebirea că s-a protejat tubul prin care se trecea hidrogen la circa 1100°, printr-un curent exterior de azot.

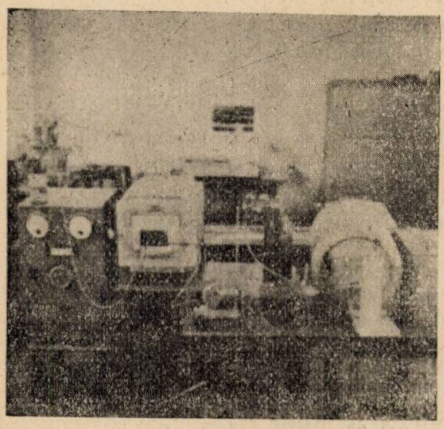


Fig. 10. — Instalația de sinterizare în azot a pulberii de fier electrolitic.

Sinterizările în atmosferă de azot — purificat — s-au făcut în instalația din figura 10, într-o retortă din tablă de oțel inoxidabil — figura 11 — introdusă într-un cuptor cu mufă, încălzit cu silit.

S-au făcut încercări de sinterizare la 1050°C timp de 2, 3, 4 ore și 10 minute.

Rezultatele acestor încercări se pot urmări în tabloul nr. 6.

Rezultă că la 1050°C și pentru produse presate, cu greutăți specifice în jur de 6 g/cm³, contracția este practic nulă, chiar dacă durata de sinterizare variază pînă la 4 ore.

Durităților produselor sinterizate în hidrogen sînt mai mici decît a celor presate în azot, deoarece probele sinterizate în azot conțin o oarecare cantitate de oxizi. Pe aceeași linie de gîndire, s-ar explica valorile mai mici ale durităților pentru produsele sinterizate în hidrogen timp mai îndelungat.

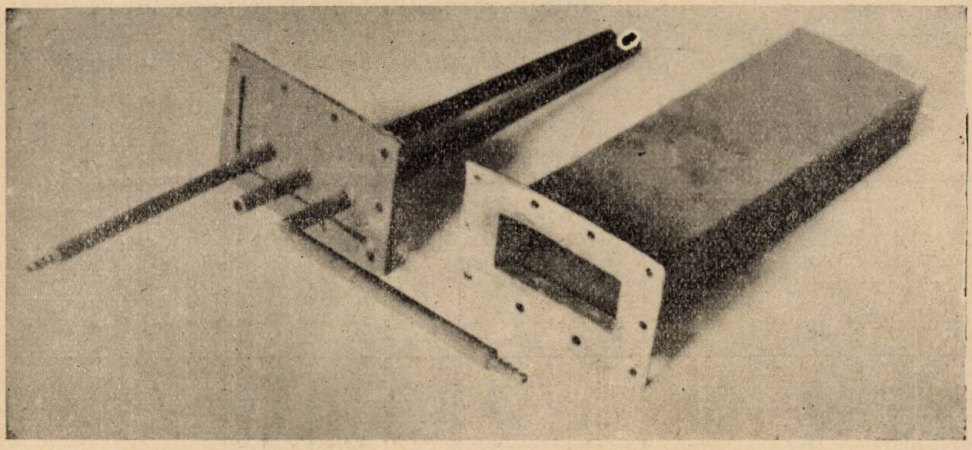


Fig. 11. — Retortă din oțel inoxidabil.

În figura 12 se poate observa aspectul și dimensiunile probelor sinterizate. În microfotografia din figura 13, în structura unei probe sinterizate în azot, se observă porozitatea, canalele de legătură dintre pori și o oarecare cantitate de oxizi.

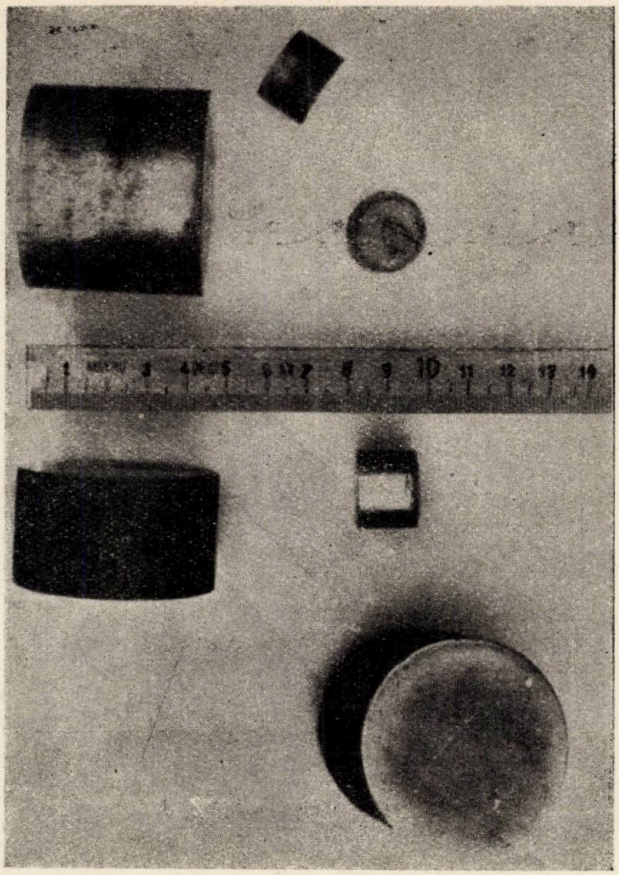


Fig. 12. — Aspectul şi dimensiunile probelor sinterizate.

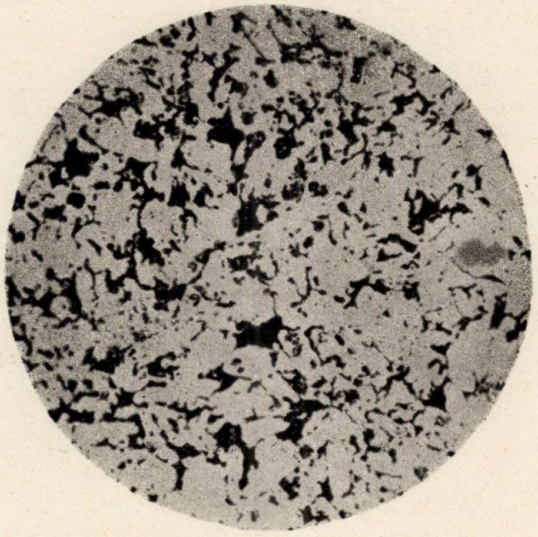
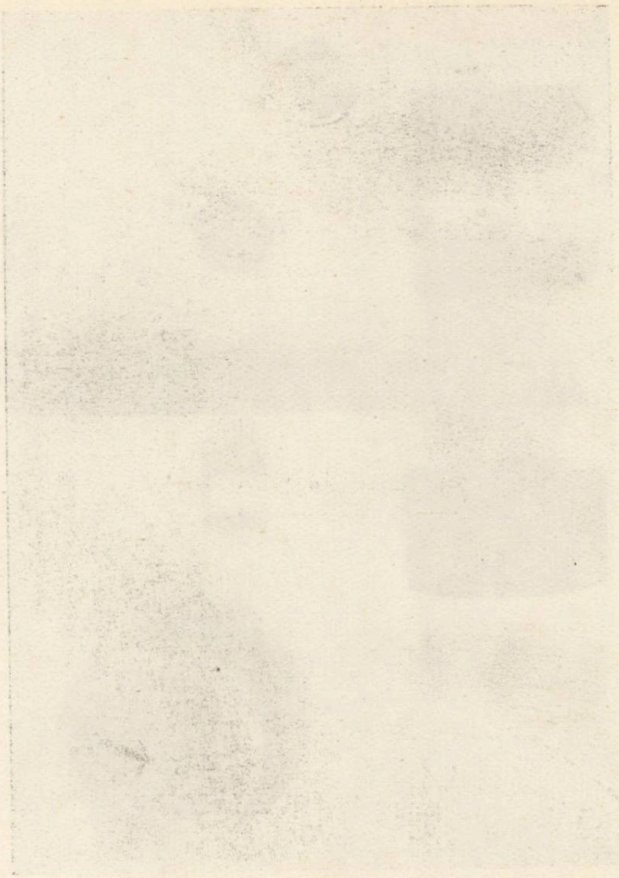
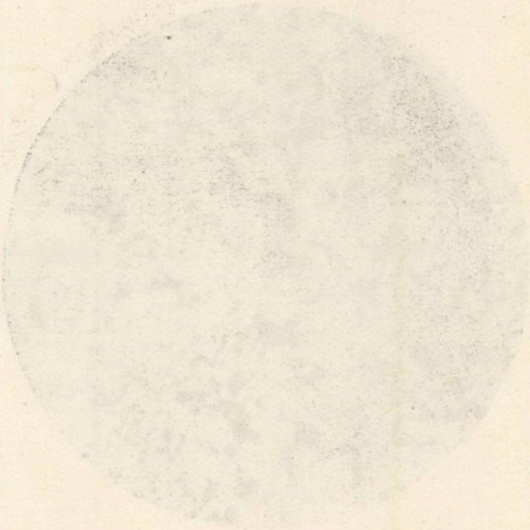


Fig. 13. — Microstructura unei probe din fier poros, sinterizată în azot. Neatacat. 100 : 1.





III. Concluzii

Încercările făcute în scopul stabilirii unui proces tehnologic pentru fier poros, necesar confecționării cuzineților, plecînd de la pulbere de fier electrolitic fabricată în țară, au permis stabilirea unor condiții determinate prin care să se obțină produse cu proprietăți fizico-mecanice similare datelor din literatură.

Pulberea de fier electrolitic redusă și parțial sinterizată, după o sortare la 60—300μ și greutatea aparentă 1,6 g/cm^3 este presată cu 4 tone/cm^2 și apoi sinterizată în atmosferă de azot la 1050° circa 10 minute; în aceste condiții se obțin următoarele caracteristici fizico-mecanice:

— Greutatea specifică	g/cm^3	6,10—6,20
— Porozitate	%	20 — 22
— Duritate H_B	kg/mm^2	42 — 47
— Rezistența la compresiune	kg/mm^2.	2800

ОПЫТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ЦЕЛЬЮ УСТАНОВЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ВКЛАДЫШЕЙ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Пористое железо для вкладышей, пропитанное маслом, представляет собою материал с самосмазывающими свойствами, который может быть использован в недоступных для смазки местах, в частности при малых скоростях вращения и при нерегулярных или переменных движениях; в этом случае оно обеспечивает хорошую работу и достаточную смазку.

Для получения пористого железа был использован мельчайший порошок электролитического железа, содержащий около 8% окисей железа; этот порошок был восстановлен в токе водорода. Во время этой операции произошло частичное спекание порошка, что позволило увеличить размер зерен. Наилучший выход годного для использования порошка, т. е. с размером зерен от 60 до 300 μ был получен восстановлением при 780° в продолжение 7 часов, при этом расход водорода был 0,16 л/мин.

Порошок, рассортированный по нужным размерам с объемным весом 1,6 г/см^3, был смешан с 1% глицерина (в качестве связующего материала) и отпрессован в цилиндрических формах с диаметром равным высоте или больше ее при давлении 4 т/см^2. Полученные изделия имеют удельный вес около 6 г/см^3.

Спекание было проведено в атмосфере азота (очищенного от кислорода) при 1050° в течение около 10 минут.

Физико-механические характеристики полученного пористого железа следующие:

Удельный вес	г/см^3	6,10—6,20
Пористость	%	20—22
Твердость	кг/мм^2	42—47
Сопротивление сжатию	кг/мм^2	2.800

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема изготовления вкладышей из пористого железа.

Рис. 2. — Микросечение через порошок электролитического железа. Нетравленный. 100 : 1.

Рис. 3. — Установка для восстановления порошка электролитического железа в водороде.

Рис. 4. — Изменение количества порошка с зернистостью 60—300 μ в зависимости от температуры восстановления (продолжительность 4 часа).

Рис. 5. — Изменение количества порошка с зернистостью 60—300 μ в процентах, полученное после восстановления при переменных температурах и переменной продолжительности операции.

Рис. 6. — Микросечения через восстановленные и рассортированные порошки Фракция 0,30—0,25 мм. Нетравленный. 100 : 1.

Рис. 7. — Микросечения через восстановленные и рассортированные порошки. Фракция 0,10—0,09 мм. Нетравленный. 100 : 1.

Рис. 8. — Изменение удельного веса прессованного изделия в зависимости от удельного давления.

Рис. 9. — Изменение удельного веса прессованного изделия в зависимости от начального объемного веса.

Рис. 10. — Установка для спекания в азоте порошка электролитического железа.

Рис. 11. — Реторта из нержавеющей стали.

Рис. 12. — Вид и размеры спекшихся образцов.

Рис. 13. — Микроструктура пробы пористого железа, спекшейся в азоте. Нетравленный. 100 : 1.

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES EN VUE DE DÉTERMINER LES CONDITIONS POUR OBTENIR DU FER POREUX POUR COUSSINETS

(RÉSUMÉ)

Le fer poreux pour coussinets, imprégné d'huile, constitue un matériel ayant des propriétés d'auto-lubrification qui peut être utilisé en des endroits où le graissage est inaccessible, spécialement pour des vitesses de rotation réduites et des mouvements irréguliers ou alternatifs, assurant dans ces cas un bon fonctionnement et un graissage suffisant.

Pour obtenir le fer poreux, on a utilisé de la poudre de fer électrolytique, très fine, contenant environ 8% d'oxydes de fer ; la poudre a été réduite dans un courant d'hydrogène. Durant cette opération il s'est produit un frittage partiel de la poudre, ce qui a permis d'augmenter la granulation. Le rendement le meilleur en poudre utilisable, de dimensions entre 60 et 300μ, a été obtenu par réduction à 780°C, pendant 7 heures, avec un débit d'hydrogène de 0,16 l/minute.

La poudre triée aux dimensions utiles et ayant un poids apparent de 1,6 g/cm³ a été mélangée avec 1% de glycérine (servant de liant) et pressée dans des matrices cylindriques au diamètre égal ou plus grand que la hauteur, à une pression de 4 tonnes/cm². Les produits obtenus ont des poids spécifiques d'environ 6 g/cm³.

Le frittage a été effectué dans une atmosphère d'azote (purifié d'oxygène), à 1050° pendant environ 10 minutes.

Les caractéristiques physico-mécaniques du fer poreux obtenu sont :

Poids spécifique	g/cm³	6,10 à 6,20
Porosité	%	20 à 22
Dureté H_B	kg/mm²	42 à 47
Résistance à la compression	kg/mm²	2800

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de la fabrication des coussinets en fer poreux.
Fig. 2. — Microsections par la poudre de fer électrolytique. Non attaquée. 100 : 1.
Fig. 3. — Installation de réduction dans l'hydrogène de la poudre de fer électrolytique.
Fig. 4. — Variation de la quantité de poudre ayant une granulation de 60 à 300 μ, en fonction des températures de réduction (durée 4 heures).
Fig. 5. — Variation de la quantité de poudre ayant une granulation de 60 à 300 μ, en pourcents, obtenue après réduction à des températures et des durées variables.
Fig. 6. — Microsections par les poudres réduites et triées. Fraction de 0,30 à 0,25 mm. Non attaquées. 100 : 1.
Fig. 7. — Microsections par les poudres réduites et triées. Fraction de 0,10 à 0,09 mm. Non attaquées. 100 : 1.
Fig. 8. — Variation du poids spécifique du produit pressé, en fonction de la pression spécifique.
Fig. 9. — Variation du poids spécifique du produit pressé, en fonction du poids spécifique apparent initial.
Fig. 10. — Installation de frittage dans l'azote de la poudre de fer électrolytique.
Fig. 11. — Cornue en acier inoxydable.
Fig. 12. — Aspect et dimensions des échantillons concrétionnés.
Fig. 13. — Microstructure d'un échantillon de fer poreux, concrétionné dans l'azote. Non attaqué. 100 : 1.

BIBLIOGRAFIE

1. B. A. Borok i I. I. Olohov, *Poroşkovaia metallurghia.* Metallurghizdat, Moscova, 1948, p. 100.
2. G. C. Goetzel, *Treatise on Powder Metallurgy.* Interscience Publishers, New York, 1950, p. 102, 279, 304, 309, 533, 549, 621, 642.
3. D. C. Rakovskii, *Metallokeramika v maşinostroenii.* Maşghiz, Moscova, 1948, p. 58.
4. A. Şapiro, *Cercetări cu privire la lagărele din fier cu grafit, pentru maşini agricole.* Selhodmaşina, nr. 6, iunie 1949, p. 30.
5. M. J. Balşin, *Poroşkovoe metallovedenie.* Metallurghizdat, Moscova, 1948, p. 115.
6. D. R. Kieffer et D. W. Hotop, *Métallurgie des poudres.* Ed. Dunod, Paris, 1947, p. 331.
7. R. Cazaud, *Le frottement et l'usure des métaux. Les antifrictions.* Ed. Dunod, Paris, 1955, p. 130.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

PRELUCRAREA METALELOR
PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

CONTRIBUŢII LA REZOLVAREA PROBLEMEI LAMINĂRII TABLELOR SUBŢIRI DIN OŢEL REFRACTAR

DE

R. MICULESCU, S. BERCU, R. FISCHGOLD şi I. DRĂGAN

Necesitatea de a se utiliza aliaje şi oţeluri speciale supuse la eforturi mecanice mari, la temperaturi relativ ridicate, s-a ivit o dată cu dezvoltarea industriei aeronautice; atunci s-a pus în discuţie pentru prima dată crearea unor materiale rezistente la solicitări puternice la temperaturi situate peste 500°C (de ex., supapele motoarelor de avioane etc).

Deşi încă din 1924 s-a arătat [1] importanţa ce o pot avea o serie de oţeluri refractare cu conţinut ridicat de Cr şi Ni (11...14% Cr, 35% Ni etc), ele nu şi-au putut găsi o utilizare practică largă decît în ajunul şi în timpul celui de-al doilea război mondial. Ceva mai tîrziu s-a dat un nou impuls acestor cercetări, în legătură cu necesitatea de a se fabrica oţeluri pentru paletele turbinelor, care să poată rezista la temperaturi de peste 450°C ... 500°C.

Studiindu-se variaţia zonelor de fluaj pentru un număr relativ restrîns de oţeluri, s-a ajuns la concluzia că la temperaturi de peste 600°C, rezistenţa de rupere este în funcţie aproape exclusiv de compoziţia chimică (aceasta în special pentru oţeluri feritice). În anul 1930, atenţia cercetătorilor era îndreptată mai ales asupra a două categorii de oţeluri:

a) oţeluri refractare feritice cu Cr > 13%,

b) oţeluri refractare austenitice.

Ulterior s-au elaborat o serie de mărci noi, pe bază de adaosuri de Mo şi W, sau de Si şi Cr (mai ales pentru industria petroliferă) care pe lîngă o bună refractaritate, prezintă şi proprietăţi anticorozive ridicate. În 1938 s-au fabricat oţeluri refractare feritice pe bază de V, cu o rezistenţă ridicată la fluaj.

Paralel cu tendinţa de a mări în oţeluri elementele de aliere atît de mult încît fierul să ocupe doar 5% sau şi mai puţin (aliaje refractare[2]), s-au realizat şi oţeluri perlitice slab aliate pe bază de Cr—V, Cr—Mn—V şi Cr—V—Mo [3] şi [4]. În timpul războiului s-au dezvoltat o serie de mărci noi în special pentru camerile de ardere ale avioanelor cu reacţie. S-a reuşit astfel să se atingă rezistenţe de 4,7 kg/mm² la 750°C şi 18,9 kg/mm² la 650°C [2]. Pe baza unor adaosuri restrînse de Nb, Co, Mo, şi

W s-au putut crea, pornindu-se de la oțeluri austenitice, o serie de mărci noi, la care s-a realizat o economie considerabilă de Cr și Ni. Se cunosc de asemenea [2] o serie de aliaje realizate la sfîrșitul celui de-al doilea război mondial care permit solicitări mari pînă la temperaturi de 800°C și chiar mai mult.

★

În literatura de specialitate se găsesc încă relativ puține indicații și instrucțiuni concrete în privința elaborării și în special a prelucrării oțelurilor refractare de diverse mărci [5] și [6].

În acest domeniu — după părerea noastră — trebuie să se facă încă studii și cercetări laborioase pentru a se putea ajunge la rezultate pozitive din toate punctele de vedere.

Acesta a și fost principalul motiv pentru care autorii acestei lucrări și-au propus să studieze posibilitatea de a se fabrica în condițiile actuale din țara noastră, cu utilajul și instalațiile existente, table subțiri din oțel refractar, inoxidabil și anticoroziv cerute imperios de către industria aeronautică.

S-a ridicat în special problema, dacă există posibilitatea de a prelucra plastic aceste oțeluri în table foarte subțiri cu utilajul existent la noi în țară.

Pentru studiul de față ne-am fixat asupra unui oțel de tipul Cr, Ni și Ti.

În ceea ce privește elaborarea acestui oțel, s-a considerat că la combinatul metalurgic Reșița există condiții favorabile pentru elaborarea oțelului amintit atît în cuptorul electric cu arc, cît și în cuptorul cu inducție.

La cuptorul cu inducție au fost elaborate 4 șarje a 150 kg, iar la cuptorul cu arc, o singură șarjă din care s-au turnat 4 lingouri a 500 kg și 3 lingouri mici a 150 kg.

Elaborarea șarjelor a decurs în mod normal, reușindu-se să se obțină în general compozițiile dorite și anume : $C < 0{,}15\%$; $Cr \approx 18 \ldots 20\%$; $Ni \approx 8 \ldots 9\%$; $Ti < 0{,}8\%$; $Mn < 2\%$; $Si < 1\%$; $S < 0{,}03\%$; $P < 0{,}035\%$, cu excepția șarjei elaborate în cuptorul cu arc, unde din cauza unor defecțiuni la încărcare s-a obținut un oțel cu un conținut de Cr și Ni sub limitele prevăzute. Acest lucru nu a influențat cu nimic observațiile și concluziile noastre în legătură cu elaborarea și în special cu prelucrarea plastică a acestor oțeluri, deoarece desfășurarea procesului tehnologic este identică, chiar cînd conținutul de Cr și Ni sînt mai scăzute cu 1 ...2%.

Întrucît s-a considerat că prelucrarea plastică în table subțiri a oțelurilor refractare elaborate la C. M. Reșița va comporta dificultăți apreciabile, s-a dat o atenție specială studierii și executării lucrărilor în legătură cu această prelucrare.

Prelucrarea plastică a lingourilor elaborate la cuptorul cu inducție, cît și la cuptorul cu arc s-a executat în mai multe etape.

Primele încercări de prelucrare s-au făcut cu 2 lingouri elaborate la cuptorul cu inducție.

Inițial, din cauză că suprafețele materialului nu erau suficient de curate, lingourile au fost supuse unei curățiri prin așchiere, după care astfel pregătite ele au fost apoi forjate.

Încălzirea s-a făcut într-un cuptor cu bigaz pentru încălzirea oțelurilor de calitate în care lingourile la început au fost preîncălzite lent pînă la temperatura de 800°C timp de 24 h, iar de la această temperatură pînă la temperatura de 1050°C încălzirea s-a făcut în 3 ore (nu s-a putut depăși temperatura de circa 1050°C, din cauza debitului scăzut de gaz).

Operația propriu zisă de forjare a decurs în condiții satisfăcătoare, aplicîndu-se lovituri ușoare și repezi.

Răcirea materialului după forjare s-a făcut încet în cenușă amestecată cu oxizi de fier (lucru însă care s-a văzut ulterior că nu este necesar).

În urma forjării s-au obținut două brame cu dimensiunile 1000 × 200 × 52 mm.

Înainte de încălzirea pentru laminare în platine, aceste brame au fost minuțios controlate și curățite de toate defectele de suprafață. Curățirea a fost executată atît cu dălți acționate pneumatic în cazul defectelor mai adînci, cît și prin polizare pentru netezirea și curățirea defectelor superficiale.

Încălzirea bramelor forjate pentru laminare s-a făcut în următoarele condiții :

Pînă la temperatura de 800°C încălzirea materialului s-a făcut în 24 de ore în gropi de preîncălzire, iar apoi în continuare pînă la temperatura de 1200°C, încălzirea s-a făcut într-un cuptor cu propulsie în 9 ore. Bramele au fost așezate în acest cuptor în felul următor : una a fost așezată între lingouri, iar cealaltă deasupra lingourilor, fără a fi acoperită.

Brama așezată pe lingouri, fiind bătută direct de flacără, s-a supraîncălzit local și la scoaterea din cuptor s-a rupt în trei bucăți (menționăm conductibilitatea foarte redusă a acestor calități de oțel și ca o consecință, tendința foarte puternică de supraîncălzire locală).

Laminarea bramei care a fost încălzită între lingouri (și deci protejată de bătaia flăcărilor) a decurs în condiții satisfăcătoare. Laminarea în platine s-a făcut la laminorul universal. Presiunile verticale relative au variat între 14 și 18%, grosimea bramei reducîndu-se în 7 treceri de la 52 mm la 15 mm. Presiunile laterale au fost mici.

Laminarea s-a terminat la o temperatură de circa 850°C.

Platina obținută s-a răcit în aer fiind așezată între celelalte platine calde.

După rezultatele satisfăcătoare căpătate la prima încercare de prelucrare a lingourilor în platine, s-a trecut în continuare la prelucrarea a încă trei lingouri elaborate tot la cuptorul cu inducție.

Datorită faptului că lingotierele nu au fost suficient de bine pregătite înainte de turnare, suprafețele acestor lingouri prezentau un aspect scariform, avînd imprimate în ele bucăți de șamotă dezlipită din căptușeala pîlniei și maselotei.

Din cauza aceasta a fost nevoie de o curățire adîncă prin așchiere.

Încălzirea materialului pentru forjare s-a făcut în 14 ore pînă la temperatura de 800°C, apoi în 3 ore pînă la temperatura de 1170°C.

Operația de forjare a început cu refularea lingourilor apoi cu lățirea lor pînă la 200 mm.

Pentru a verifica dacă materialul suportă lovituri puternice s-a aplicat la un lingou o astfel de lovitură. Materialul nu a rezistat însă, fisurînd puternic pe margini.

Forjarea s-a făcut între 1150°C şi 900°C prin reîncălzirea repetată a fiecărui lingou în parte, iar răcirea materialului de data aceasta s-a lăsat să se facă în aer liber. Dimensiunile bramelor rezultate au fost de 46 × 200 × 1000 mm.

Laminarea bramelor în platine a decurs în condiţii asemănătoare ca în cazul laminării primelor brame.

Platinele obţinute atît de la primul lingou, cît şi cele obţinute prin forjarea şi laminarea ultimelor 3 lingouri, au fost tăiate la o lungime de circa 500 mm şi supuse unei curăţiri cu dălţile pneumatice şi apoi cu polizorul, pentru a îndepărta atît defectele superficiale cît şi oxizii imprimaţi în material.

Laminarea platinelor în table subţiri s-a făcut la două linii de laminare („Ciocanul" Nadrag şi „Oţelul roşu"). Autorii au considerat că este necesar ca încercările de laminare a tablelor subţiri (care reprezintă partea cea mai dificilă din procesul de prelucrare a acestor oţeluri), să se execute concomitent la două linii de laminare, cu platine din acelaşi lingou, pentru ca pe baza rezultatelor şi observaţiilor culese să se poată trage concluziile necesare asupra condiţiilor optime de prelucrare a tablelor subţiri din oţeluri refractare.

Laminarea platinelor la Uzinele „Ciocanul" Nadrag a decurs în felul următor :

Încercările au fost făcute cu 6 platine, dintre care două au fost slab decapate pentru a se putea urmări dacă decaparea prealabilă are vre-o influenţă asupra calităţii materialului finit.

În urma rezultatelor obţinute, s-a constatat că o bună decapare influenţează pozitiv asupra obţinerii unei suprafeţe curate a tablelor.

Încălzirea materialului pentru laminare s-a făcut într-un cuptor tip Costello, unde trei platine au fost introduse învelite în tablă subţire, iar celelalte trei au fost numai protejate pe deasupra cu o tablă pentru a le feri de bătaia directă a flăcărilor.

S-a constatat după încercările de încălzire că dacă materialul este protejat şi acoperit suficient, astfel încît să se împiedice acţiunea directă a flăcării asupra lui, nu mai este necesară învelirea platinelor în table.

Materialul a fost încălzit la început încet, iar spre sfîrşit s-a forţat puţin arderea pentru mărirea vitezei de încălzire. Durata de menţinere în cuptor a platinelor a fost de circa 7 ore.

Platinele încălzite pînă la o temperatură de circa 1100°C, au fost laminate două cîte două la caja degrosisoare în semifabricate.

Încălzirea semifabricatelor şi apoi a pachetelor s-a făcut în cuptorul de pachete. Din cauză că gazele nu aveau suficientă presiune, încălzirea acestora nu s-a putut face peste temperatura de 1000°C.

Laminarea s-a desfăşurat în aceleaşi condiţii şi s-au aplicat aceleaşi presiuni ca şi în cazul laminării tablelor de calitate obişnuită. O particularitate a acestui material o prezintă răcirea lui rapidă şi fisurarea puternică a tablelor pe margini, imediat ce temperatura scade sub 800°C.

Pericol de rupere a cilindrilor în cazul laminării acestor oţeluri nu există, deoarece la temperaturi peste 850°C, materialul se lamineză la fel de uşor, avînd aceleaşi proprietăţi plastice ca şi oţelurile obişnuite, iar cînd temperatura scade sub 800°C, materialul fisurează imediat chiar în cazul unor reduceri mici.

În cazul încercărilor de laminare a acestor table la Uzinele „Ciocanul" Nadrag, s-au aplicat reduceri puternice la temperaturi sub 700°C, fără să se producă nici un fel de deranjament la linie. La aceste temperaturi joase însă, materialul a crăpat pînă aproape de mijlocul tablei.

La Uzinele „Oțelul roșu", laminarea tablelor subțiri a decurs astfel :

Platinele nu au fost decapate înainte de laminare ci bine curățite, defectele mari fiind înlăturate cu dălți acționate pneumatic, iar cele mai mici prin polizarea suprafeței platinei.

Încălzirea s-a făcut într-un cuptor tip Costello, platinele fiind așezate deasupra materialului deja încărcat în cuptor și învelite cu o tablă subțire de 0,8 mm pentru a fi protejate de flăcări. În timpul încălzirii a fost redus debitul injectoarelor de păcură și a fost mărit debitul injectoarelor de gaz.

Încălzirea platinelor pînă la temperatura de 1050°C, a durat 3,5 ore, aplicîndu-se un regim lent pînă la temperatura de circa 800°C, iar spre sfîrșit s-a forțat arderea, mărind astfel viteza de încălzire.

Laminarea platinelor s-a făcut la caja degrosisoare, iar încălzirea pachetelor în cuptorul de pachete.

Temperatura de încălzire a pachetelor a fost de 1000°C iar laminarea lor s-a făcut la caja finisoare. Presiunile aplicate atît la caja degrosisoare, cît și la caja finisoare au fost ceva mai mici decît în cazul laminării tablelor subțiri din oțel obișnuit. Răcirea tablelor s-a făcut în aer liber.

Încercările de laminare pentru tablele subțiri pînă la 0,4 mm s-au făcut la Uzinele „Ciocanul" Nadrag și pentru cele pînă la 0,9 mm la Uzinele „Oțelul roșu".

După obținerea acestor rezultate pozitive, s-a trecut la ultima fază a încercărilor efectuate de autori și anume, prelucrarea lingourilor din oțelul elaborat la cuptorul cu arc și încercarea de a prelucra aceste lingouri direct prin laminare, fără a mai fi în prealabil forjate.

Pentru a se putea totuși compara rezultatele obținute la o aceeași calitate de material, în cazul forjării urmată de laminare, cu cazul laminării directe, unul din lingourile turnate din șarja elaborată la cuptorul cu arc a fost prelucrat prin forjare.

Suprafața acestui lingou fiind frumoasă, curățirea lui prealabilă nu a mai fost necesară, iar forjarea a decurs în condiții similare ca în cazul forjării lingourilor obținute de la cuptorul cu inducție și anume :

— Încălzirea s-a făcut într-un cuptor cu bigaz unde perioada de preîncălzire pînă la 800°C a durat 12 ore, iar perioada de încălzire pînă la 1150°C, 4 ore.

Forjarea a decurs în condiții bune, cu excepția capătului inferior al lingoului care a fisurat puternic datorită faptului că forjarea acestei părți s-a făcut la temperaturi sub 800°C.

— După forjare s-a înlăturat capătul fisurat, iar suprafața bramei obținute a fost curățită cu dălți acționate pneumatic fiind pregătită astfel pentru laminare.

Laminarea platinelor din materialul forjat și neforjat s-a făcut astfel :

— S-au încărcat în groapa de preîncălzire brama forjată și un lingou obținut din aceeași șarjă cu brama. Preîncălzirea pînă la 600°C, a durat 24 de ore, iar încălzirea în cuptorul cu propulsie pînă la temperatura de 1200°C, a durat 12 ore.

— Mai întîi s-a laminat lingoul. La început s-au aplicat presiuni verticale mici de ordinul 10...12%, iar după 5 treceri s-au aplicat presiuni verticale mari pînă la 22%. Simultan cu presiunile verticale s-au aplicat și presiuni laterale puternice (în special la primele 5 treceri). Astfel, dintr-un lingou de 500 kg s-a obținut o platină de 220×14× 16 000 mm.

— Brama forjată avînd dimensiunile 200 × 160 × 1500 mm, a fost laminată pînă la 10 mm, presiunile aplicate ajungînd pînă la 24%.

Caracteristic în cazul acestor laminări a fost faptul că temperatura a scăzut mai încet ca în cazul laminărilor anterioare, datorită faptului că atît lingoul, cît și brama erau de dimensiuni mai mari.

Ambele platine obținute atît din lingou cît și din brama forjată nu prezentau fisuri, fapt care ne face să tragem concluzia că în cazul acestor calități de oțel, forjarea inițială a lingourilor nu mai este necesară dacă laminarea se execută cu presiuni laterale puternice.

Laminarea acestor platine în table subțiri, s-a făcut la Uzinele „Oțelul roșu" în aceleași condiții și obținîndu-se aceleași rezultate ca în cazul încercărilor executate cu șarjele elaborate în cuptorul cu inducție.

Observații generale

În urma încercărilor de prelucrare plastică a oțelurilor refractare, executate la liniile de laminare din țară și a rezultatelor obținute în cazul trecerii la o fabricație pe scară industrială, trebuie să se țină seama de următoarele indicații :

Pentru obținerea tablelor subțiri se pot folosi două scheme de prelucrare plastică și anume :

1. — Forjarea lingourilor în brame,
   — laminarea bramelor în platine,
   — laminarea platinelor în table subțiri.
2. — Laminarea lingourilor în platine,
   — laminarea platinelor în table subțiri.

Prima schemă de prelucrare, prezintă avantajul că se pot obține cu mai multă siguranță calitățile cerute pentru acest material cu rebuturi mai mici. În schimb metoda e greoaie și are un preț de cost ridicat.

Cea de-a doua schemă este mult mai simplă și dacă se lucrează cu atenție se pot obține aceleași rezultate ca și în primul caz, cu un preț de cost mai scăzut.

În acest din urmă caz, este foarte important ca în timpul laminării lingourile să primească presiuni laterale puternice.

În desfășurarea procesului tehnologic după prima metodă, trebuie să se țină seama în special de următoarele indicații :

— Înainte de forjare lingourile trebuie să fie examinate cu multă atenție. În cazul unor suprafețe complet necorespunzătoare acestea trebuie curățate prin așchiere, iar în cazul unor suprafețe cu defecte locale, ele vor fi îndepărtate cu ajutorul dălților acționate pneumatic. În cazul obținerii de la turnare a unor suprafețe curate nu mai este necesară curățirea lingourilor înainte de prelucrare.

— La încălzirea lingourilor pentru forjare trebuie separate cele două perioade distincte de încălzire și anume :

Pînă la temperatura de circa 800°C încălzirea trebuie făcută încet, cu o viteză de încălzire de aproximativ 3...3,5 min/mm, iar de la această temperatură, pînă la temperatura de 1200°C, viteza de încălzire trebuie mărită astfel încît această perioadă să nu dureze mai mult de circa 3 ore.

Încălzirea lingourilor este bine să se facă în cuptoare ce folosesc un combustibil cu o putere calorifică mai mică; în caz contrar (de exemplu cînd se folosește păcură) lingourile trebuie să fie protejate pentru ca flăcările să nu bată direct asupra materialului, evitînd astfel arderile sau supraîncălzirile locale.

— Prelucrarea materialului prin forjare va trebui să se execute prin lovituri ușoare și repezi.

— Desfășurarea procesului de forjare trebuie să se facă în cel mai scurt timp, datorită tendinței materialului de a se răci foarte repede. Atunci cînd temperatura scade sub 900°C, forjarea trebuie să fie întreruptă și materialul trebuie să fie din nou reîncălzit la 1200°C, din cauza pericolului mare de fisurare la temperaturi sub circa 900°C.

— De asemenea se va urmări ca forjarea să nu se facă numai pe o singură față, ci pe toate fețele pentru a se asigura o bună prelucrare a materialului și distrugerea completă a structurii inițiale de turnare.

Răcirea materialului forjat se va face în aer liber.

— Bramele obținute prin forjare vor fi controlate cu multă minuțiozitate pentru îndepărtarea tuturor defectelor de suprafață rezultate de la forjare (suprapuneri, fisuri laterale, oxizi imprimați etc.). Aceste defecte vor fi îndepărtate cu dălți acționate pneumatic iar suprafața curățită va fi apoi netezită cu polizorul.

— Încălzirea bramelor pentru laminare constă din două faze:

a) Preîncălzirea pînă la temperatura de 800—850°C în gropi speciale în circa 12—14 ore.

b) Încălzirea de la această temperatură pînă la temperatura de 1200°C, în cuptoare cu propulsie.

La încălzirea în cuptoarele cu propulsie, materialul trebuie să fie protejat de acțiunea directă a flăcării și acest lucru se va realiza, fie prin felul de aranjare a materialului în cuptor, fie acoperindu-l cu table.

Regimul de încălzire în cuptorul cu propulsie va trebui să fie lent pentru a feri materialul de pericolul arderilor sau a supraîncălzirilor la suprafață.

— Laminarea bramelor în platine se va face astfel încît să se asigure concomitent cu reducerile verticale și reduceri laterale. În situația actuală acest lucru nu poate fi făcut decît la laminorul universal de la C. M. Reșița.

Laminarea s-ar putea face în viitor și la laminorul de platine de la „Oțelul roșu", în acest caz însă ar trebui să se prevadă o garnitură specială de cilindri calibrați cu calibre închise, care să permită și aplicarea presiunilor laterale.

Laminarea se va executa aplicîndu-se un regim normal de presiuni de 12...20%, dîndu-se o atenție specială faptului că temperatura de sfîrșit de laminare să nu fie mai mică de 900°C.

De asemenea se va da atenție îndepărtării oxizilor de fier, în special la primele treceri, aruncînd pe suprafața bramei sare sau vreascuri de mesteacăn. Pentru îndepărtarea oxizilor de pe ambele fețe ale bramei după primele treceri, aceasta se va intoarce cu 180°.

Platinele se taie la cald la lungimea dorită şi apoi sînt lăsate să se răcească în aer liber.

Încălzirea şi laminarea în continuare a tablelor subţiri se face numai după ce s-a asigurat o curăţire perfectă a suprafeţei platinelor, îndepărtîndu-se la început defectele mai adînci cu ajutorul ciocanelor pneumatice şi apoi curăţindu-se toată suprafaţa cu polizorul.

— Încălzirea platinelor se face direct în cuptoarele cu propulsie tip Costello, aplicîndu-se un regim lent de încîlzire, în special pînă la temperatura de 900°C.

Materialul va trebui astfel aşezat în cuptor încît să fie ferit de bătaia directă a flăcărilor şi acest lucru va fi realizat ca şi în cazul încălzirii bramelor, fie prin felul de aşezare în cuptor, fie protejîndu-l cu table subţiri.

Încălzirea materialului se va face pînă la temperatura de 1100°C–1150°C.

— Laminarea platinelor în table subţiri se va desfăşura la fel ca în cazul laminării tablelor din oţel obişnuit aplicîndu-se acelaşi regim de presiuni, fără a exista pericolul de rupere a cilindrilor.

Pentru a se evita însă pericolul fisurării tablelor pe margini, nu trebuie să se lamineze la temperaturi situate sub 800° — 850°C.

Încălzirea semifabricatelor şi a pachetelor în cuptoarele de pachete este bine să se facă pînă la 1100°C.

Pentru asigurarea unei suprafeţe cît mai frumoase şi curate a tablelor, se va căuta ca laminarea să se facă cu cilindri şlefuiţi, neuzaţi.

— Răcirea tablelor se va face în aer liber, iar tăierea marginilor se va face la rece.

În cazul laminării directe a lingourilor, fără a mai fi forjate, desfăşurarea procesului tehnologic de prelucrare a lor va fi identic ca şi în primul caz, respectîndu-se aceleaşi indicaţii pentru curăţirea, încălzirea şi laminarea lingourilor în platine şi a platinelor în table subţiri, cu singura dosebire că în acest caz, la laminarea lingourilor în platine, trebuie să se aplice în special presiuni laterale puternice, iar la primele treceri de laminare a lingourilor, presiunile verticale să nu depăşească 7···10%.

★

Studiile şi încercările efectuate de autori au demonstrat posibilitatea obţinerii în ţară cu utilajul existent, a tablelor subţiri din oţel refractar austenitic.

Considerăm că indicaţiile date prin prezenta lucrare sînt suficiente pentru a se putea trece la o fabricaţie industrială a tablelor din oţelul refractar studiat.

К ВОПРОСУ ПРОКАТКИ ТОНКИХ ЛИСТОВ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе излагается опытное исследование, проведенное авторами в промышленных условиях на различных металлургических заводах РНР в связи с производством тонких листов (от 0,4 до 2 мм) из аустенитной стали марки 1 Х18 Н 9 Т.

Авторы сочли необходимым, чтобы испытания по прокатке этих тонких листов (являющейся наиболее сложной операцией в процессе их обработки) производились одновременно на двух прокатных станах, начиная с сутунков, полученных из одного и того же слитка. Таким образом стало возможным установить оптимальную технологическую схему и сделать необходимые наблюдения относительно наиболее благоприятных условий обработки. Были установлены две схемы обработки давлением, а имнно:

I. — Выковывание слитков в (плоские стальные заготовки);
— Прокатка этих заготовок в сутунки;
— Прокатка сутунков в тонкие листы.

II. — Прокатывание слитков в сутунки;
— Прокатывание сутунок в тонкие листы.

Вопреки некоторым мнениям относительно этого вопроса, довольно распространенным в технической литературе, удалось изготовить тонкие листы из высоко-легированных сталей (Cr, Ni и Ti) при тех режимах обжатий, являющихся типичными при прокатке тонких листов из обычной углеродистой стали.

Проведенные авторами исследования наглядно доказали, что пользуясь существующим оборудованием в РНР вполне возможна прокатка тонких листов из аустенитной стали типа 1Х18Н9Т.

CONTRIBUTION À LA RÉSOLUTION DU PROBLÈME DU LAMINAGE DES TÔLES MINCES D'ACIER RÉFRACTAIRE

(RÉSUMÉ)

On expose dans le présent ouvrage une étude expérimentale faite par les auteurs en des conditions industrielles, dans différentes usines métallurgiques de la République Populaire Roumaine, concernant la fabrication des tôles minces (de 0,4 à 2 mm) d'un acier réfractaires du type des aciers austénitiques au Cr, Ni et Ti.

Les auteurs ont considéré qu'il était nécessaire d'exécuter les essais de laminage des tôles minces (ce qui représente la partie la plus difficile dans le processus d'usinage de ces aciers) simultanément sur deux lignes de laminoirs, avec des plats du même lingot, afin de pouvoir établir le meilleur schéma technologique et de faire les observations nécessaires en ce qui concerne les conditions les plus favorables d'usinage. On a fixé deux schémas d'usinage plastique, soit :

I. — Forgeage des lingots en brames.
— Laminage des brames en largets.
— Laminage des plats en tôles minces.

II. — Laminage des lingots en largets.
— Laminage des plats en tôles minces.

Contrairement à certaines opinions assez répandues dans la littérature de spécialité, on a réussi à laminer des tôles minces d'aciers alliés au Cr et Ni, en appliquant des régimes de réduction identiques à ceux du laminage des tôles minces d'acier au carbone ordinaire.

Les études et les recherches effectuées par les auteurs ont démontré pleinement la possibilité de laminer en Roumanie, avec l'outillage existant, des tôles minces d'acier réfractaire austénitique.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Metals Handbook.* American Society for Metals, Cleveland, 1944, p. 544.
2. F. Clark, *Metals at High Temperatures.* Reinhold publishing corporation, New York, 1950, p. 185.
3. V. Maly, *Usporne perliticke ocele pro službu za vyšších teplot,* Strojirenstvi, 1952, nr. 11, p. 506.
4. T. Bishop, *Ocele a slitiny pro plynove turbiny vzdorujici vysokým teplotam,* Hutnicke Listy, 1952, nr. 5, p. 273.
5. B. E. Belski, *Proizvodstvo goriacekatanovo lista.* Metallurghizdat, Moscova, 1953, p. 282 şi 535.
6. V. D. Trofimciuk, *Defekti prokatnoi stali.* Metallurghizdat, Moscova, 1954, p. 340.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

CONTRIBUŢII LA PROBLEMA VALORIFICĂRII CROMITELOR SĂRACE DIN BANAT

DE

GH. VANCI, TH. POPA şi I. ION

Zăcămintele de cromit din sudul Banatului sînt localizate într-o bandă de serpentine cu direcţia NS, ce se întinde în lungul Dunării între valea Neamţului şi Tişoviţa. Aceste zăcăminte au fost amănunţit studiate din punct de vedere geologic, petrografic şi mineralogic între 1932 şi 1935 de A. Codarcea, Th. Kräutner [1] şi N. Petrulian [2] şi din anul 1949 de ACEX şi Ministerul Metalurgiei.

Din punctul de vedere al valorificării, aceste zăcăminte au fost studiate în 1948—1949 de Gh. Vanci şi S. Oprişor, iar cercetările efectuate au contribuit la construirea unei instalaţii de preparare pe cale gravimetrică.

Concentratele de crom obţinute în această instalaţie conţin 28—32% Cr_2O_3, şi provin din prepararea minereurilor exploatate din mai multe puncte din zona de serpentine susmenţionată şi, în special, din lentilele din regiunea Lomuri care conţin în medie 16—18% Cr_2O_3.

Aceste concentrate nu corespund însă decît în parte condiţiilor cerute de necesităţile industriei chimice şi metalurgice [3], care prevăd, în cazul folosirii cromitelor la fabricarea ferocromului, un conţinut de minimum 40% Cr_2O_3 şi un raport între Cr_2O_3 şi FeO de minimum 2,3 :1.

De aceea, prin studiile întreprinse în 1951—1952 în cadrul Academiei R.P.R., s-a urmărit îmbunătăţirea rezultatelor obţinute în instalaţia industrială amintită mai sus. În acest scop au fost efectuate o serie de cercetări minerologice şi de preparare mecanică cu minereurile provenite din diferite lentile, cercetări care au condus la rezultatele redate sumar în prezenta Comunicare.

Studiile mineralogice au confirmat prezenţa a două tipuri de cromite — numite de N. Petrulian cromit I şi cromit II [2] — acesta din urmă apărînd în general sub forme de cruste care îmbracă cromitul I, din care a luat naştere în urma reacţiilor marginale ale acestuia cu magma (fig. 1, 2 şi 3). Pe de altă parte, aceste studii au scos în evidenţă necesitatea măcinării minereului sub 0,5 mm pentru a se desface concrescenţa dintre cromspineli şi masa de serpentine în care se găsesc înglobate. Curbele

granulometrice ale minereurilor măcinate la diferite mărimi au indicat concentrarea cromspinelilor în clasele cuprinse între 0,2 și 0,5 mm.

Încercările de concentrare, efectuate prin flotație, separare magnetică și separare gravimetrică pe mese, au condus la rezultate pozitive numai pentru ultimele două metode. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin concentrarea pe mese a minereurilor măcinate la sub 0,5 mm, realizîndu-se concentrate cu un conținut de Cr_2O_3 cuprins între 34 și 36% și o extracție de Cr_2O_3 de 70—80%. Aceste rezultate sînt superioare celor obținute în mod curent în instalația industrială marcînd o creștere a conținutului în Cr_2O_3 al concentratelor cu 2—4 puncte și o mărire a extracției de Cr_2O_3 cu 5—15 puncte. Ele se mențin însă sub condițiile de calitate cerute pentru fabricarea ferocromului din punctul de vedere al conținutului în Cr_2O_3 și al raportului Cr_2O_3 : FeO.

Aceste rezultate își găsesc explicația în structura specială a cromitelor din aceste zăcăminte, pusă în evidență de analiza lor chimică și mineralogică, din care se deduce că valoarea lor este atenuată de o serie de compuși izomorfi (MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 etc.) ce intră în însăși compoziția cromspinelilor și care micșorează conținutul lor în Cr_2O_3. Astfel cromspinelii curați din lentilele mai importante (Lomuri și Văcăria) nu conțin decît 38—43% Cr_2O_3, ceea ce explică în mare măsură conținuturile reduse în Cr_2O_3, ale concentratelor obținute (34—36%).

Pe de altă parte, se constată că raportul Cr_2O_3 : FeO în concentratele obținute este cuprins între 1,9 și 2,1 raport care nu este însă depășit nici în cazul cromspinelilor curați din minereurile examinate. Aceasta se datorește de asemenea compușilor izomorfi care nu înlocuiesc în mod substanțial FeO din compoziția cromspinelilor, fenomen mai accentuat în cazul cromitului II, care este mai bogat în oxizi de fier și care conferă acestuia proprietăți paramagnetice mai pronunțate.

Plecînd de la aceste observații și ținînd seama de grosimea crustelor de cromit II care îmbracă cromitul I, s-au efectuat o serie de încercări care au urmărit separarea acestor două specii de cromit. Prin separarea magnetică a concentratelor, în prealabil remăcinate sub 0,15 mm, efectuată în cîmpuri slab magnetice (2 000—2 500 Oe) s-au putut obține două produse distincte, dintre care unul mai bogat în cromit II, conținînd 24,2—26,2% Cr_2O_3 și 25,2—27,2% FeO și altul mai sărac în cromit II, conținînd 35—37,6% Cr_2O_3 și 15,5—16,5% FeO (tabloul nr. 1).

Tabloul nr. 1

Proba	Concentrate obținute pe cale gravimetrică			Concentrate obținute prin separarea magnetică a concentratelor de pe mese							
				Produsul paramagnetic				Produsul slab magnetic			
	Cr_2O_3 %	FeO %	$\frac{Cr_2O_3}{FeO}$	Cantitatea %	Cr_2O_3 %	FeO %	$\frac{Cr_2O_3}{FeO}$	Cantitatea %	Cr_2O_3 %	FeO %	$\frac{Cr_2O_3}{FeO}$
V_1	35,3	17,7	1,99	11,2	26,2	27,2	0,96	88,8	36,4	15,8	2,3
V_2	36,1	17,5	2,06	9,3	25,2	27,1	0,93	90,7	37,2	16,5	2,26
L_1	33,7	17,0	1,98	11,2	24,3	26,7	0,91	88,9	35,0	15,5	2,27
L_1	36,1	17,2	2,1	10,9	24,1	25,3	0,96	89,1	37,6	16,2	2,26

Aceste rezultate indică o îmbunătățire a calității concentratelor de crom destinate folosirii lor la fabricarea ferocromului prin creșterea conți-

Fig. 1. — Granule de alotriomorfe de cromit I lichid magnatic (Cr I, alb-cenușiu neted) bordate de zone de cromit II. (Cr. II cenușiu cu incluziuni) format în faza de autohidratare a rocei ultrabazine.
Grupările de cromit sînt situate într-o masă serpentinică, de antigorit și amesit (cenușiu-negru). (Mărire 100 ×, secțiune lustruită, P).

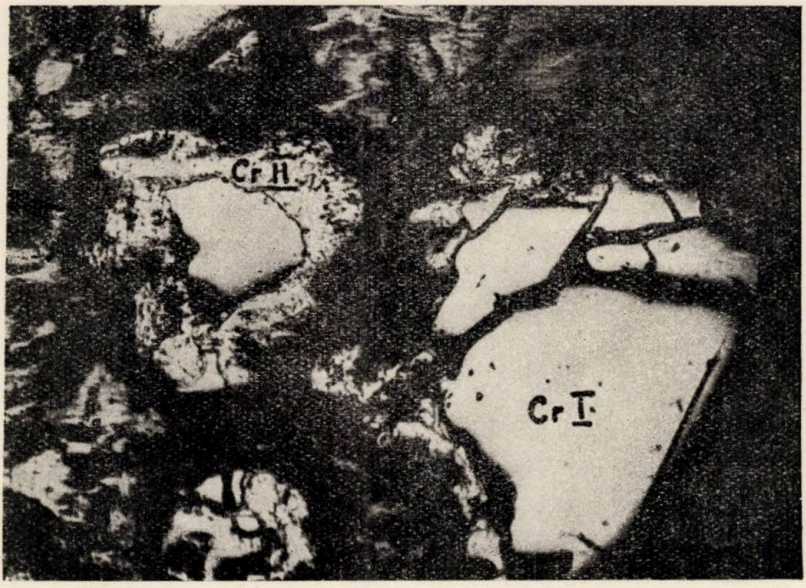
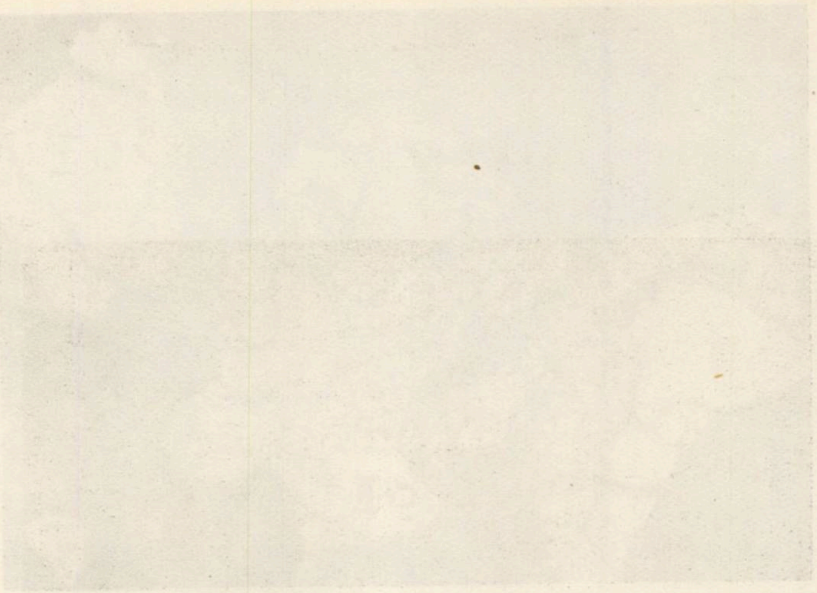


Fig. 2. — Granule de cromit I (Cr I, alb) substituite de cromit II (Cr II, cenușiu cu incluziuni). Procesul de substituție a afectat cu intensități diferite, granulele de cromit I. Negru = antigorit și amesit. (Mărire 100×, secțiune lustruită, P).



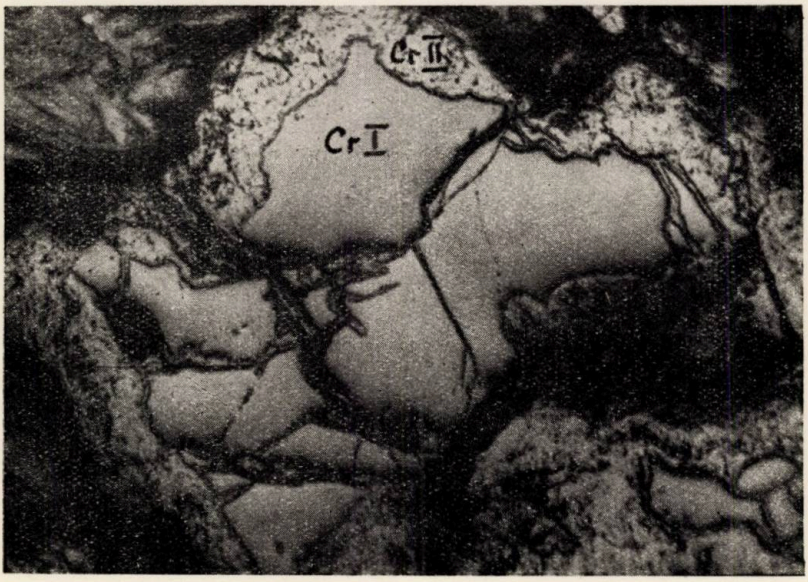
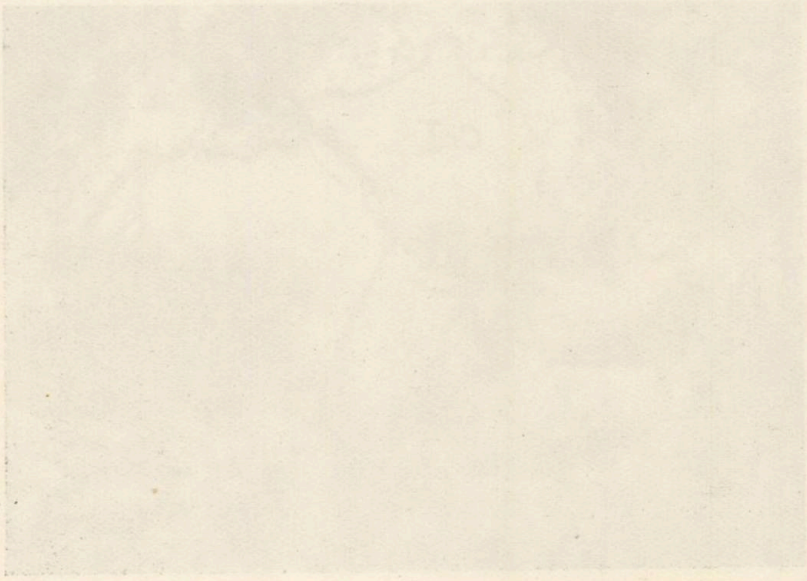


Fig. 3. — Plajă alotriomorfă de cromit I (Cr I alb-cenușiu), fisurată și substituită marginal și pe fisuri de cromit II, în faza de autohidratare. Aranjamentul fisurilor indică și acțiunea unor presiuni orientate, ce s-au manifestat în timpul serpentinizării. Mărire (150×, secțiune lustruită, P).



nutului de Cr_2O_3 cu 1,5—2% și a raportului Cr_2O_3 : FeO cu 0,2—0,3 puncte. Cîteva încercări informative au pus în evidență posibilitatea accentuării proprietăților de paramagnetism ale cromitelor II printr-o prăjire magnetizant-oxidantă la o temperatură de circa 600°C.

Studii recente întreprinse de ICEMET, pe linia încercărilor efectuate în cadrul Academiei R.P.R. și redate sumar în prezenta Comunicare, au confirmat aceste rezultate, precum și viabilitatea procedeului preconizat pentru îmbunătățirea calității cromitelor și a considerațiilor ce au stat la baza lui.

Concluzii

Studiul efectuat asupra minereurilor sărace de crom din Banat, a scos în evidență :

— imposibilitatea practică de a se obține pe cale gravimetrică concentrate de crom cu un conținut mai ridicat de 36% Cr_2O_3 și un raport Cr_2O_3 : FeO mai mare de 2, din cauza conținutului redus de Cr_2O_3 al cromspinelilor curați (38—42%) și din cauza faptului că FeO din compoziția acestor cromspineli nu este înlocuit în mod substanțial de compuși izomorfi (MgO etc.) și

— posibilitatea îmbunătățirii atît a conținuturilor de Cr_2O_3 cît și a raportului Cr_2O_3 : FeO ale concentratelor obținute pe cale gravimetrică prin separarea magnetică a acestor concentrate, crude sau prăjite, după o măcinare sub 0,15 mm.

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕДНЫХ ХРОМИТОВ БАНАТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Бедные хромистые руды Баната, содержащие 18—20% Cr_2O_3 не могут быть обогащены обычными методами до содержания 36% Cr_2O_3 из-за слабого содержания Cr_2O_3 в хромовых шпинелях, обусловленного рядом изоморфных соединений, входящих в состав этих последних.

С другой стороны, отношение Cr_2O_3 : FeO в полученных концентратах не достигает двух благодаря облекающих хромовые шпинели (хромит I) коркам хромита, более богатым FeO (хромит II).

Путем вторичного помола концентратов до размера ниже 0,15 мм достигают разделения вышеупомянутых двух видов хромита; при этом хромит II, более богатый железом, может быть отделен магнитными методами сепарации, в особенности, если концентраты были предварительно подвергнуты обжигу; в результате получаются концентраты более богатые Cr_2O_3, у которых отношение Cr_2O_3 : FeO более благоприятствует использованию их для производства феррохрома.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Аллотриморфные зерна хромита I, представляющего собой магматическую жидкость (Хр. I, бело-серого цвета, гладкий), окаймленные зонами хромита II (Хр. II, серого цвета, со включениями), образовавшегося в стадии автогидратации высокоосновной породы.

Хромитовые скопления расположены в серпентиновой массе антигорита и амезита (серо-черного цвета). *P*—полированный шлиф. ×100.

Рис. 2. — Зерна хромита I (Хр. I, белого цвета), замещенные зернами хромита II (Хр. II, серого цвета, со включениями). Процесс замещения затронул с различной силой зерна хромита I. Черное—антигорит и амезит. *P*—полированный шлиф. × 100.

Рис. 3. — Аллотриморфный участок хромита I (Хр. I, бело-серого цвета), покрытый трещинами и замещенный по краям и в месте трещин хромитом II, в стадии автогидратации. Размещение трещин указывает на действие ориентированных давлений, проявившееся во время серпентинизации. *P*—полированный шлиф. × 150.

CONTRIBUTION AU PROBLÈME DE LA VALORISATION DES CHROMITES PAUVRES DU BANAT

(RÉSUMÉ)

Les minerais pauvres en chrome du Banat, contenant de 18 à 20% de Cr_2O_3, ne peuvent pas être concentrés par les méthodes habituelles de préparation, jusqu'à une teneur supérieure à 36% de Cr_2O_3 à cause de la teneur réduite en Cr_2O_3 des chromospinelles, due à une série de composés isomorphes entrant dans la composition de ces derniers.

D'autre part, le rapport Cr_2O_3 : FeO , dans les concentrés obtenus demeure inférieur à 2, à cause des croûtes de chromite plus riches en FeO (Chromite II) qui enrobent les chromospinelles (chromite I).

Par rebroyage des concentrés à granulation inférieures à 0,15 mm, on obtient la séparation des deux sortes de chromites et l'on peut réaliser par des méthodes magnétiques — surtout pour les concentrés préalablement grillés — la séparation de la chromite II plus riche en FeO, réalisant ainsi des concentrés plus riches en Cr_2O_3 et qui ont un rapport Cr_2O_3 : FeO plus favorable à leur utilisation pour la fabrication du ferrochrome.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Granules d'allotriomorphes de chromite I, liquide magmatique (Cr I, blanc-gris uni), bordés de zones de chromite II (Cr II), gris à inclusions) formées dans la phase d'autohydratation de la roche ultrabasique.

Les groupements de chromite sont situés dans une masse serpentinique d'antigorite et d'amésite (gris-noir) (Grossissement 100 × ; *P*, section polie).

Fig. 2. — Granules de chromite I (Cr I, blanc) substituées par de la chromite II (Cr II, gris à inclusions). Le processus de substitution a affecté, à des intensités différentes, les granules de chromite I. Noir = antigorite et amésite (Gross. 100 × ; *P*, section polie).

Fig. 3. — Plage allotriomorphique de chromite I (Cr I, blanc-gris) fissurée et substituée sur les bords et sur les fissures par de la chromite II, dans la phase d'autohydratation. L'arrangement des fissures indique également l'action de pressions orientées, qui se sont manifestées pendant la serpentinisation (Gross. 150 × ; *P*, section polie).

BIBLIOGRAFIE

1. Al. Codarcea et Th. Kräutner, *Note préliminaire sur les gisements de chromite des monts d'Orşova*. C. R. Inst. Géol. Roum., 1935, tom. XX.
2. N. Petrulian, *Étude chalcographyque des chromites du Banat*. Bul. Soc. rom. de geol., 1935, t. II.
3. I. Judenici, *Prepararea minereurilor de metale feroase*. I.D.T., Bucureşti, 1952.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

STUDIUL MICROSCOPIC AL ZGURILOR CUPRIFERE DIN HALDELE VECHI DIN BANAT

DE

C. SUPERCEANU

În cadrul studiilor efectuate asupra resurselor de cupru din R.P.R. (minereuri, cenuşi cuprifere etc.) atenţia noastră s-a îndreptat şi asupra zgurilor cuprifere din Banat, care reprezintă o sursă importantă de cupru a cărui recuperare se impune din ce în ce mai imperios.

Depozitele de zgură cupriferă sînt localizate în Banatul de vest în centrele miniere importante, unde s-au exploatat sau se exploatează zăcăminte de cupru şi anume: Dognecea, Ciclova (raionul Oraviţa), Sasca Montană şi Moldova Nouă.

Aceste localităţi, care au devenit clasice prin zăcămintele cuprifere şi cuprul extras în trecut (în special în intervalul 1750—1800), sînt situate pe o linie dreaptă, în lungime de 80 km, între Ocna de Fier (la nord) şi Moldova Nouă (la Dunăre). Cantităţile de zguri sînt de ordinul sutelor de mii de tone, conţinutul în cupru oscilînd între 0,3 şi 0,5% Cu, iar cel de fier între 20—35% Fe.

În general aceste depozite în număr de 7 sînt situate în punctele unde se aflau cuptoarele, astfel la Dognecea există două depozite (în zona centrală şi de sud a localităţii), la Ciclova o haldă mare la ieşirea estică din comună, la Sasca-Montană 3 depozite (la nord, în centrul şi sudul localităţii) şi în sfîrşit la Moldova Nouă, un singur depozit în centru.

Prezentul studiu calcografic şi microscopic asupra zgurilor cuprifere din Banat, a avut ca scop determinarea speciilor minerale în care se află fixate metalele utile şi a celor fără astfel de metale din masa zgurii, în vederea stabilirii premiselor pentru recuperarea industrială a cuprului.

CONSTITUENŢII MINERALOGICI AI ZGURILOR CUPRIFERE

În general zgurile cuprifere sînt alcătuite dintr-o masă fundamentală de silicaţi (cristalini şi amorfi) în care sînt diseminate în mod sporadic şi neuniform constituenţii metalici. În afară de zgurile propriu-zise s-au studiat şi blocurile („urşii") de mată cu ferită rămase ca şarje ratate ale instalaţiilor metalurgice din trecut.

Din punct de vedere structural deosebim patru tipuri principale de zguri și anume : tipul cristalin (predominant), tipul vitros, tipul spongios și tipul în blocuri (mată cu ferită).

Studiile microscopice efectuate au permis stabilirea a patru grupe importante de constituenți și anume : faze metalice, faze sulfuroase, (sulfuri și sulfosăruri), faze oxidice (oxizi simpli și spineli) și faze silicatice (silicați cristalini și vitroși).

1. *Fazele metalice* sînt reprezentate prin cupru (Cu), fier metalic (Fe) și argint metalic (Ag).

2. *Fazele sulfuroase* cuprind două subgrupe și anume :

— Sulfuri simple, care sînt reprezentate prin sulfura de fier (pirotina, FeS), sulfura cuproasă (calcosina α — Cu_2S), sulfura cupro-cuprică (digenita, Cu_9S_5), sulfura de argint (argentita, α — Ag_2S), sulfura manganoasă (alabandina MnS) și sulfura de zinc (blenda (Zn,Fe) S).

— Sulfosărurile se evidențiază prin trei sulfuri complexe de cupru și fier reprezentate prin termenii Cu_5FeS_4 (bornita), $CuFe_2S_3$ (cubanita) și $CuFeS_2$ (calcopirita). În plus s-a identificat și o sulfostibură cuproasă de tipul $Cu_3(Sb,As)S_3$(tetraedrita).

3. *Fazele oxidice* sînt reprezentate prin spinelul feroferic Fe_3O_4 (magnetita), spinelul zincos (Zn,Fe) $(Al,Fe)_2O_4$ și oxidul cupros Cu_2O (cuprita). Tot în această grupă se integrează și carbonatul cupric bibazic $Cu_2(OH)_2CO_3$ (malahita), care apare ca produs de alterație.

4. *Fazele silicatice*, sînt predominante fiind reprezentate prin orto silicatul fero-zincos $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$ (Zn-fayalita), melilita $(Fe,Ca)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$, hedenbergita $FeCaSi_2O_6$, ortosilicat bicalcic Ca_2SiO_4 și sticlă.

În cele ce urmează vom prezenta o sumară descriere a tuturor constituenților mineralogici ai zgurilor.

1. FAZELE METALICE

Cuprul (Cu) formează globule și filamente, care apar sporadic în masa zgurilor și mai frecvent în mate. Particulele de cupru au în medie 0,5—2 mm, depășind rar 5—6 mm, fiind asociate cu calcosina, digenita, bornita, pirotina și mai rar cu magnetita.Cuprul metalic din zgurile cuprifere din Banat apare în următoarele asociații (sisteme) :

— Sistemul Cu — Cu_2S — Fe_3O_4, apare mai frecvent în zgurile de la Dognecea (fig. 11), cuprul alcătuind globule bordate uneori cu coroane de calcosină, în masa de silicați (melilită și sticlă). Silicații din jurul picăturilor de Cu—Cu_2S, conțin diseminate cristale mici idiomorfe de magnetită, ce uneori conțin nuclee de cupru (sistemul Cu—Fe_3O_4).

— Sistemul Cu—Fe_3O_4, este de asemenea caracteristic pentru Dognecea și prezintă structuri foarte expresive (fig. 1, 4, 5 și 15). Cristalele idiomorfe corodate orientat, de magnetită, conțin picături de cupru.

— Sistemul Cu — Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4, este specific pentru blocurile („urșii") de mată de la Sasca Montană (depozitul de nord). Aceste blocuri ce au o greutate de 3—8 tone, sînt constituite din punct de vedere microstructural din plaje mari de ferită și pirotină, înglobate într-o masă fundamentală de Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4. Cuprul formează filamente (de 0,5—5 mm lungime) în masa de digenită și bornită (fig. 6).

— Sistemul Cu — FeS — Cu_5FeS_4 apare tot în blocurile menționate, dar cuprul formează plaje mici (0,1—0,3 mm) ramificate în masa pirotinei de preferință în vecinătatea bornitului.

Asociația completă a constituenților mineralogici din masa blocurilor, incluzînd și cuprul, este reprezentată prin sistemul complex : Cu—Cu_9S_5— — Cu_5FeS_4 — Fe_3O_4 — FeS — MnS — Fe (fig. 6, 10, 12 și 13).

Sistemul Cu — Cu_2O — Fe_3O_4, care este specific zgurilor de convertizor, apare extrem de rar, în zgurile care local au fost afectate de procese intense de oxidare. Globulele de cupru sînt bordate de magnetită dendritică în masă de silicați și cuprită.

Din studiul modurilor de apariție și al asociațiilor cuprului, rezultă că numai o mică parte din cuprul conținut în zguri, se găsește sub formă de cupru metalic.

Ferita (Fe), s-a determinat destul de frecvent atît în zguri cît și în blocurile de mată, alcătuind nodule și filamente cu dimensiuni între 0,5 și 5 mm și chiar mai multe zeci de cm. Studiile metalografice și spectrografice au stabilit că e vorba de o ferită aproape pură, cu conținut foarte redus în C, S și Mn. În toate cazurile apare asociată cu pirotina cu care formează structuri eutectice foarte variate. Asociațiile cele mai importante ale feritei sînt :

— Sistemul Fe — FeS, formează structuri grafice în picăturile de mată emulsionate în masa zgurii și în masa blocurilor (fig. 16, 14, 10 și 7).

— Sistemul Fe — FeS — Fe_3O_4, de asemenea formează structuri grafice în picăturile de mată emulsionate și antrenate în zgură (fig. 12).

— Sistemul Fe — FeS — Fe_3O_4 — Fe_2SiO_4, se evidențiază în mod deosebit în zgurile fayalitice de la Sasca și Ciclova, sistemul Fe — FeS — —Fe_3O_4, generînd picături ($\varnothing$ = 0,5 — 4 mm) în masa cristalină de fayalită.

— Sistemul Fe — FeS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — Fe_3O_4, reprezintă constituenții blocurilor, care după cum s-a menționat sînt formate din insule de Fe — FeS, înglobate în sulfuri Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4, care conțin dendrite și picături de Fe_3O_4 (fig. 3, 6 10, 12, 13 și 14).

S-a stabilit că masele mari de ferită, conțin incluziuni globulare (picături) de sulfuri (pirotină, digenită, bornită) ce uneori prezintă o structură concentrică (fig. 14) în care fazele sînt distribuite în ordinea : FeS (la exteriorul globulei) — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — Cu (în interior).

Argintul (Ag), spre deosebire de Cu și Fe, apare foarte rar în zguri, fiind identificat pînă în prezent numai în unele zguri fayalitice, mai bogate în cupru de la Ciclova și Dognecea. Formează filamente de dimensiuni reduse (0,1—0,5 mm) și globule (0,2—0,6 mm) asociate exclusiv numai cu calcosina (α — Cu_2S) și uneori cu argentita (α — Ag_2S).

— Sistemul Ag — Cu_2S, care apare accidental în zgurile fayalitice de la Ciclova, se ilustrează printr-o globulă de argint ($\varnothing$ = 0,2—0,3 mm) înconjurată de o rozetă albăstruie de calcosină (fig. 9), în masă de fayalită și sticlă, în care mai sînt diseminate particule punctiforme de pirotină. Deci în sens mai larg asociația argintului ar putea fi reprezentată prin sistemul Ag — αCu_2S — FeS — Fe_2SiO_4.

— Sistemul Ag — α Ag_2S — α Cu_2S, a fost întîlnit într-un singur caz într-o picătură mai mare de mată, din zgura de la Ciclova. Într-o plajă de calcosină s-au observat globule mici de argint (0,50 mm), bordate de o zonă de 0,3 mm de argentit. Structura este asemănătoare cu aceea

din figura 9. Asemenea structuri se întîlnesc și la minereurile naturale. Cantitatea de argint, prezentă în zguri este atît de redusă, încît orice considerație de ordin economic poate fi eliminată de la început din discuție.

2. FAZELE SULFUROASE

Sulfuri simple

Pirotina (FeS) este faza sulfuroasă predominantă din masa zgurilor, iar în mate alături de digenit și bornit este unul din principalii constituenți.

În masa zgurilor pirotina apare în mai multe tipuri, care în general diferă (prin compoziție și proprietăți) de pirotinele naturale și care se reduc la două tipuri și anume :

— Pirotina I (FeS), de culoare crem, slab gălbuie, apare asociată numai cu ferita, în blocuri și rar în zgură, reprezentînd o varietate individualizată la temperaturi mai înalte ($T > 800°$). Unele caracteristice fizice, optice și microchimice ale pirotinei I, o apropie de mineralele din grupa troilitei. Troilita (α — FeS) apare în meteorite și în unele zăcăminte lichidmagmatice, deci în formațiuni de temperatură foarte înaltă. Capacitatea de reflexie ridicată precum și reacțiile microchimice executate asupra pirotinei I, conduc la ipoteza că aceasta ar conține și fier în soluție solidă.

— Pirotina II (Fe_6S_7), care face parte din termenii sulfurii feroase cu exces de sulf de tip Fe_nS_{n+1}, are culoare gălbuie cu nuanțe brunii de bronz este cea mai frecventă, predominînd în zonele bogate în digenită Cu_9S_5 și bornită (Cu_5FeS_4) ale matelor și zgurilor fayalitice. Formează structuri eutectice cu FeS I, Cu_5FeS_4, Cu_9S_5 și excepțional cu Fe. Pirotina se mai caracterizează printr-un conținut mai mare în sulf, printr-o microduritate mai scăzută, fiind asemănătoare cu sulfura feroasă artificială utilizată în laboratoare și cu unele pirotine hidrotermale. Diferitele nuanțe de culori și fenomenele de irizație și anizotropie ale acestor pirotine, sînt în funcție de cantitățile de Cu_5FeS_4, Cu_9S_5, MnS, Fe_3O_4, $CuFe_2S_3$ FeS I etc. pe care le conțin în soluție solidă. Din punct de vedere structural pirotinele se mai caracterizează printr-o lamelare polisintetică complexă și incluziuni lenticulare foarte variate (care se pun în evidență în lumină polarizată la + N), care se datoresc transformărilor polimorfe ale mineralului.

Conform datelor literaturii de specialitate, sulfura feroasă formează trei modificații polimorfe, ce se deosebesc prin proprietăți și compoziție, ce sînt redate mai jos :

α — FeS	298°	β — $Fe_n\ S_{n+1}$	138°	γ — $Fe_n\ S_{n+1}$
troilita (63% Fe)		pirotina	(60 % Fe)	pirotina de temperatură scăzută

Modificația α — FeS (troilita) ar fi corespondentul pirotinei I, din zgurile studiate, iar β — FeS (ce are o compoziție apropiată de termenul Fe_6S_7) coincide cu pirotina II.

Pirotina I și II sînt printre primele faze minerale segregate în masa zgurilor.

Modul de prezentare al pirotinei I. Pirotina I, care apare asociată în special cu ferita (în blocurile de mată) se prezintă sub forma structurilor grafice cu ferita. Mai formează filamente, globule și borduri (0,2—3 mm) la limita nodulelor și aglomerărilor de ferit.

Modul de prezentare al pirotinei II. În zguri pirotina II, formează particule hipidiomorfe și alotriomorfe ($\varnothing$ = 0,1—3 mm), globule și filamente ce se insinuează printre silicați (fayalită, melilită). Picăturile de pirotină conțin frecvent Fe_3O_4, Cu_5FeS_4 și Cu_9S_5. Majoritatea FeS este diseminată omogen, în tipul cristalin de zgură reprezentat prin sistemul $FeS — Fe_3O_4 — Fe_2SiO_4$ (fig. 8).

În blocurile de mată, pirotina II, formează borduri, la limita plajelor mari (1—20 mm) de Fe — FeS I și plaje independente în masa fundamentală a matei, care este constituită din $Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5$.

Asociațiile pirotinei I sînt reprezentate prin următoarele sisteme :

— Sistemul FeS I — Fe (fig. 16)

— Sistemul FeS I — FeS II (fig. 16)

— Sistemul FeS I — Fe — FeS II — MnS

— Sistemul FeS I — FeS II — MnS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 (fig. 13, 2, 12 și 14)

— Sistemul FeS I — FeS II — MnS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — Fe_3O_4 — — Cu. (fig. 12).

Pirotina II, formează următoarele asociații :

— Sistemul FeS II — Fe_3O_4 (Fe) (fig. 2, 8, 12 și 14)

— Sistemul FeS II — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — Fe_3O_4 — Cu (MnS) (fig. 6, 7, 12 și 13).

— Sistemul FeS II — FeS I — Fe (fig. 16).

— Sistemul FeS II — Fe_2SiO_4 — Fe_3O_4 (fig. 8) Sistemele FeS I — Fe și FeS I — FeS II — Fe se întîlnesc după cum s-a amintit numai în blocurile de mată, componenții FeS I și Fe prezentînd structuri eutectice. De asemenea se remarcă și structurile de substituție a FeS I prin FeS II și a FeS II prin MnS.

— Sistemul FeS I — FeS II — Fe — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — Fe_3O_4, este cel mai frecvent pentru blocurile de mată, care sînt constituite dintr-o masă fundamentală de $Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5$ în care sînt neomogen repartizate plaje mari (1—5 mm) și aglomerări de pirotină (I și II) cu ferită.

În cazul cînd asociația de mai sus se completează prin MnS și Cu sistemul de opt componenți este complet.

În concluzie pirotina reprezintă componentul metalic cel mai frecvent al zgurilor fiind asociată în special cu sulfurile și sulfosărurile utile de cupru. Frecvența mare a FeS, exclude posibilitatea pierderilor de cupru, prin oxizi sau zgurificarea lui conform reacției :

$$FeS + Cu_2O \rightleftharpoons Cu_2S + FeO$$

Astfel Cu_2O zgurificat este în mod continuu extras ca Cu_2S (care se individualizează ca globule) sub acțiunea pirotinei, pentru stabilirea echilibrului reacției de mai sus. Oxidul feros eliberat intră în rețeaua cristalină a fayalitei.

Deoarece în toate secțiunile lustruite de zgură, cercetate, s-a pus în evidență prezența pirotinei, probabilitatea zgurificării cuprului în zgurile cuprifere din Banat, este foarte limitată, majoritatea pierderilor de cupru fiind de ordin mecanic (particule de mată emulsionate în zgură).

Calcosina ($\alpha — Cu_2S$) sub forma modificației α (cubică) se ivește destul de rar, în materialul studiat, majoritatea sulfurii de cupru fiind

prezentă sub formă de digenită (Cu_9S_5). Punctul de transformare al calcosinei este la + 103°C

$$\beta - Cu_2S \quad \underset{\text{(modificația rombică)}}{\overset{103°}{\rightleftharpoons}} \quad \alpha - Cu_2S \text{ (modificația cubică)}$$

Calcosina α se prezintă în următoarele forme :

— Globule cu ∅ = 0,1—0,3 mm (max. 0,8 mm) libere sau cu o particulă centrală de cupru în zgurile de tip vitros (Sasca, Dognecea) (fig. 11).

— Steluțe (0,3—1 mm) asociate cu argentită și argint, în zgurile fayalitice (tip Ciclova) (fig. 9).

— Structuri grafice cu digenita, bornita și pirotina.

— Structuri concentrice cu argintul și argentita (fig. 9). Prin coroziune cu HNO_3 conc. s-au pus în evidență în numeroase cazuri, structuri lamelare de transformare polimorfă, ce sînt caracteristice pentru calcosină. Sulfura cuproasă generează structuri expresive în următoarele sisteme :

— sistemul Cu_2S — Cu (fig. 11);
— sistemul Cu — Cu_2S — Fe_3O_4 (fig. 11);
— sistemul Cu_2S — Ag_2S — Ag (fig. 9);
— sistemul Cu_2S — Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4;
— sistemul Cu_2S — Ag_2S — Ag — $(Fe,Zn)_2SiO_4$ — FeS — Fe_3O_4 (fig. 9).

Digenita (Cu_9S_5), sau *calcosina albastră* reprezintă o sulfură cuprocuprică de tip CuS. 4 α — Cu_2S, care cristalizează în sistemul cubic fiind optic izotropă. Din cauza conținutului în CuS este stabilizată, nesuferind transformări polimorfe, cu scăderea temperaturii sub 105°C. Conține 78% Cu, în raport cu calcosina care conține (în stare pură) 80 %Cu.

Este sulfura de cupru cea mai frecventă, din masa zgurilor și matelor caracterizîndu-se printr-o culoare albastră intensă, foarte frumoasă.

În zguri digenita formează parte integrantă din picăturile de mată emulsionate fiind asociată cu pirotina, bornita, magnetita și uneori cu cuprul sau cu ferita. Aceste picături au ∅ = 0,2—2 mm, avînd uneori o structură concentrică sau de cercuri tangente interior. Pirotina este în majoritatea cazurilor la exterior și sulfurile cuprifere în centru (fig. 14). Digenita conține frecvent lamele și lentile de bornită provenită prin desfacerea soluției solide x Cu_9S_5. yCu_5FeS_4.

În matele cuprifere digenita este principalul constituent, alături de pirotină și bornit. De fapt masa fundamentală a blocurilor de mată cu ferită, de la Sasca Montană, este constituită din digenită cu lamele de bornită, în care sînt așezate plaje mari de pirotină și ferită. Asociațiile digenitei sînt reprezentate prin următoarele sisteme :

— Sistemul Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 este aproape neseparabil, ilustrîndu-se prin structuri de descompunere a soluției solide. Masa fundamentală este de digenită în care s-au separat lamele îndoite, lentile și rețele de bornit (fig. 3, 6, 12, 13).

— Sistemul Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 — Cu, conține și filamente de cupru (fig. 6) fiind caracteristic matelor.

— Sistemul Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 — FeS — Fe_3O_4, este specific pentru picăturile de mată din zgurile fayalitice și picăturile de sulfuri din ferită (fig. 14).

— Sistemul Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 — Fe_3O_4 — Cu — Fe — MnS — FeS (I și II) indică asociația completă a fazelor mineralogice din matele cuprifere, cu ferită și cupru (fig. 3, 6, 12, 13).

În concluzie alături de bornită, digenita este cel mai frecvent și important component cuprifer din zgurile și matele cuprifere studiate.

Argentita (α — Cu_2S) se întîlnește foarte rar în special în zgurile de la Ciclova și Dognecea, sub formă de agregate stelare și globule de dimensiuni reduse (0,1 — 0,5 mm) asociate cu argentita și calcosina. Argintul este prezent numai în modificația de temperatură înaltă individualizată la $T > 179°C$. Analog calcosinei și argentita prezintă mai multe modificații polimorfe și anume :

$$\underset{\text{acantită (rombic)}}{\beta - Ag_2S} \rightleftharpoons \underset{\text{argentită (cubic)}}{\alpha - Ag_2S}$$

La acestea se adaugă și paraargentita, care reprezintă o paramorfoză de argentită rombică după argentita cubică.

Argentita din zgurile cuprifere din Banat prezintă următoarele asociații :

— Sistemul Ag_2S — Ag, agregate stelare de argentită cu globule microlitice de argint, în zguri fayalitice de tip Ciclova.

— Sistemul Ag_2S — Ag — Cu_2S — FeS — Fe_2SiO_4 — sticlă (fig. 9) s-a întîlnit de asemenea într-o zgură cupriferă bogată de la Ciclova (agregat stelar de calcosină, cu nuclee de argint și argentită, într-o masă de fayalită cu segregațiuni de pirotină).

Alabandina (MnS, sulfura manganoasă) este un constituent foarte sporadic, al matelor cu ferită, apărînd la limita plajelor de ferită și pirotină, în masa de digenită. Prezintă o culoare cenușie cu nuanțe verzui-brune. Este un mineral perfect izotrop. Asociația cea mai frecventă a alabandinei este reprezentată prin sistemul MnS — FeS — Fe — Fe_3O_4 — — Cu_9S_5 — $CuFeS_4$ (fig. 13). Pînă în prezent a fost identificată numai în blocurile cu ferită și sulfuri de la Sasca Montană și Dognecea.

Blenda (Zn,Fe)S, este reprezentată prin varietatea feruginoasă, incluziunile de blendă fiind caracteristice pentru zgurile fayalitice zincoase de la Dognecea, Ciclova și Sasca. Cantitativ apare subordonat prezentîndu-se ca plaje și filamente (0,2—2 mm) asociate cu fayalita zincoasă, magnetita și pirotina. Conține particule și lamele de calcopirită și pirotină provenite prin dezamestec (sistemul (Zn,Fe)S — FeS — Fe_3O_4 — $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$).

Sulfosăruri

Bornita Cu_5FeS_4, este una din principalele constituente cuprifere, contribuind împreună cu digenita cu 80% la conținutul total în cupru al zgurilor și matelor.

Bornita este reprezentată prin compusul definit $Cu^{II}\,Cu^{I}_4\,Fe^{II}\,S_4$, care conține 63,33% Cu, 11,12% Fe și 25,55 % S. Abaterile de la această formulă ce se înregistrează prin analizele chimice ale bornitelor din produsele metalurgice (mate și zguri) și minereurile naturale, se datoresc asimilării (în proporții variabile) a compușilor Cu_9S_5, Cu_2S, CuS, FeS, MnS, PbS, Ag_2S, $Cu_3(Sb,As)S_3$ $CuFeS_2$, Bi_2Te_2S etc. sub formă de soluție solidă.

De asemenea în majoritatea bornitelor se observă incluziuni fine microscopice (lamelare, punctiforme, ovoidale, lenticulare etc.) de Cu_2S, $CuFeS_2$, Cu_9S_5, Ag_2S, Bi_2S_3 etc., sau unele din fazele minerale enumerate mai sus. Literatura existentă [11] indică, în bornite prezența a unei serii de constituenți de dimensiuni cuprinse între 0,05 și 1 microni ce se pot înregistra și microfotografia numai cu microscopul electronic la măriri de 50 000 x.

Din punct de vedere microscopic, bornita este caracterizată printr-o frumoasă culoare roșie-violacee, cu nuanțe de bronz sau albăstrui, care se pot observa, bine imediat după lustruirea suprafeței. Majoritatea bornitelor se irizează foarte repede, suprafața mineralului primind culoarea albastră-violacee. Aceste fenomene de irizație se datoresc în primul rînd conținuturilor de $CuFeS_2$ și Cu_9S_5 asimilate ca soluție solidă. Termenul Cu_5FeS_4 este practic izotrop, caracterizîndu-se printr-o capacitate de reflexie redusă ($R_r = 21\%$).

În zguri, bornita împreună cu digenita și pirotina, constituie particulele sferoidale de mată ($\varnothing = 0{,}2$—5 mm) emulsionate în zgură. Formează structuri eutectice foarte variate și sugestive cu digenita, calcosina și pirotina (fig. 7) uneori în prezența feritei.

În mate, bornita apare în special sub formă de lamele situate în masa de digenită, provenite prin desfacerea soluției solide Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 (fig. 6). Această structură este tipică pentru toate matele cuprifere. După cum s-a mai amintit în masa de Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4, sînt situate grupări mari de pirotină, ferită, cupru, magnetită, sulfură manganoasă etc. (fig. 2, 6, 10, 12, 13, 14).

Bornita este asociată cu componenții minerali, din mate și zguri în următoarele sisteme :

— Sistemul Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5, din mate.

— Sistemul Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5 — FeS (I și II) — MnS — Fe — Cu — — Fe_3O_4 este asociația completă a fazelor minerale constituente ale matelor.

— Sistemul Cu_5FeS_4 — FeS — Fe, în picăturile de sulfuri emulsionate în ferită (fig. 14).

— Sistemul Cu_5FeS_4 — FeS — Fe_3O_4, este frecvent în zgurile spongioase ; structura eutectică de Cu_5FeS_4 fiind încadrată de resturi scheletice de magnetită (fig. 7) Sasca Montană.

— Sistemul Cu_5FeS_4 — Cu_2S — Cu, în globulele de sulfuri, emulsionate în zgură. Structuri eutectice între Cu_5FeS_4 — Cu_2S, în care sînt diseminate picături și filamente de cupru. (Dognecea, Ciclova).

— Sistemul Cu_5FeS_4 — $CuFeS_2$ — $Cu_3(Sb,As)S_3$, lamele imiscibilizate de calcopirită și tetraedrită în bornită. Această structură s-a întîlnit numai în zgurile și matele incomplet topite, cu incluziuni de mangal, de la Sasca Montană. Reprezintă de fapt o structură intermediară între minereul natural și mată.

— Sistemul Cu_5FeS_4 — $CuFeS_2$ — $CuFe_2S_3$. În plaje mari de bornită sînt incluziuni de calcopirită, ce conțin lamele fine de cubanit $CuFe_2S_3$ (Dognecea, Sasca).

Cubanita $CuFe_2S_3$, se prezintă sub formă de lamele fine, provenite prin dezamestec în calcopirită și pirotină. S-a identificat în cîteva cazuri în zgurile de la Sasca Montană și Dognecea, în picăturile de pirotină și calcopirită ($\varnothing = 0{,}2$—2 mm) din zgurile de tip fayalitic. Acest component

se separă din soluția solidă la 452°C, din sistemele $CuFe_2S_3$ — FeS și $CuFe_2S_3$ — $CuFeS_2$. Din punct de vedere microscopic se evidențiază printr-o culoare de bronz, anizotropie puternică, formînd separațiuni lamelare. În materialul studiat s-au întîlnit următoarele asociații :

— Sistemul $CuFe_2S_3$ — $CuFeS_2$ — FeS
— Sistemul $CuFe_2S_3$ — Cu_5FeS_4 — $CuFeS_2$
— Sistemul $CuFe_2S_3$ — Cu_5FeS_4 — $CuFeS_2$ — FeS — Fe_3O_4

Calcopirita $CuFeS_2$, care apare atît de frecvent în minereurile naturale, se întîlnește sporadic în zgurile și matele cuprifere, sub formă de lamele și particule punctiforme (0,01—0,1 mm) separate prin dezamestec în bornită, pirotină și blendă. Foarte rar sintetizează picături, cu incluziuni lamelare de cubanită.

Tetraedrita $Cu_3(Sb,AS)S_3$, sub forma unui termen intermediar între tetraedrită și tenantită, este reprezentată într-un singur caz, în niște zguri și mate semitopite de la Sasca Montană, care s-au menționat mai sus. După cum s-a amintit compusul $Cu_3(Sb,As)S_3$ se prezintă ca lamele și lentile dezamestecate (0,01—0,1 mm) cu $CuFeS_2$ și Cu_5FeS_4, precum și sub formă de filonașe și plaje în masa de calcopirită.

3. FAZELE OXIDICE

Magnetita Fe_3O_4, este principalul oxid de tip spinelic din zguri și mate, fiind caracterizat printr-o culoare cenușie, capacitate de reflexie redusă ($R_v = 21\%$) și microduritate ridicată (480 kg/mm²). Concentratele de magnetită, obținute prin separarea magnetică manuală, indică conținuturi de 2—4% ZnO, 4—10% Al_2O_3, 0—2% MgO, 1—4% TiO_2, 48—56% Fe și urme de Cr, Ni, Mn, V, Sn etc.

În masa zgurilor, magnetita și pirotina (în structuri grafice) sînt componentele nelipsite ale picăturilor de sulfuri (fig. 8). De asemenea în zgurile de la Dognecea și Ciclova, magnetita formează cristale mari (0,5—3 mm), cubice și octaedrice, corodate după (100) și (111), prin acțiunea pastei vitroase, prezentînd o structură scheletică. Frecvent aceste cristale conțin picături de cupru (fig. 1, 4, 5, 15). Structurile generate de sistemul Fe_3O_4 — Cu sînt deosebit de ilustrative, după cum reiese clar din microfotografiile din figurile 1, 4, 5 și 15.

Agregatele dendritice — arborescente de magnetită din zgurile fayalitice, melilitice și vitroase sînt foarte frecvente, fiind asociate cu toate sulfurile și în special cu pirotina, bornita și digenita. Aceste agregate apar la toate tipurile de zgură și în toate haldele de zgură din Banat care au fost studiate.

În matele cuprifere, magnetita formează dendrite arborescente, particule punctiforme și filamente resorbite, în masa fundamentală de Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4. Și aceste structuri sînt foarte ilustrative (fig. 3, 6, 12). În zgurile spongioase de la Sasca Montană, interiorul cadrelor (bordurilor) scheletice de magnetită, este umplut cu un eutectic de FeS — Cu_5FeS_4, generînd structuri foarte expresive (fig. 7). Diversitatea structurilor generate de asociația magnetitei cu sulfurile și silicații este foarte mare, nefiind însă cazul să insistăm prea mult asupra lor.

După cum s-a precizat deja cu ocazia studiilor microscopice asupra sulfurilor, magnetita apare asociată cu majoritatea componenților minerali din materialele cercetate în următoarele sisteme :

— Sistemul Fe_3O_4 — FeS — Fe, în picăturile de sulfuri din zgurile de la Ciclova (fig. 8).

— Sistemul Fe_3O_4 — Cu — (Fe,Ca) (Al,Mg) $(Si,Al)_2O_7$, în zgurile melilitice de la Dognecea (fig. 1, 4, 5, 15).

— Sistemul Fe_3O_4 — Cu — Cu_2S, în zgurile cu picături de cupru și magnetită de la Dognecea (fig. 11).

— Sistemul Fe_3O_4 — FeS — Fe_2SiO_4, în zgurile fayalitice de la Ciclova (fig. 8).

— Sistemul Fe_3O_4 — FeS — Cu_5FeS_4, în zgurile spongioase de la Sasca Montană (fig. 7).

— Sistemul Fe_3O_4 — (Zn,Fe) $(Al,Fe)_2O_4$ — FeS, în zgurile fayalitice cu spinel zincos de la Sasca Montană.

— Sistemul Fe_3O_4 — Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 — Fe — FeS — Cu — MnS, în matele cuprifere („urși") din toate haldele.

— Sistemul Fe_3O_4 — FeS — $CuFe_2S_3$, în zgurile cu picături segregate de pirotină de la Moldova Nouă și Sasca.

Întrucît cantitatea de magnetită identificată în zguri este interesantă (5—15% Fe_3O_4), iar conținuturile în fier total (incluzînd silicații și sulfurile) variază între 20—35% Fe, la eventualele încercări de recuperare a cuprului ar putea apare și problema valorificării fierului.

Spinelul Zincos (Zn,Fe) $(Al, Fe^{+3})_2O_4$, s-a identificat numai în zgurile cuprifere de la Sasca Montană și Moldova Nouă. Acest component a fost identificat prin analiza microchimică și calcografică, caracterizîndu-se printr-o coloratie cenușie cu nuanțe ușor verzui și cristale octaedrice deformate (0,06—0,2 mm), intim asociate cu magnetita și pirotina din zgurile cristaline fayalitice. Singura asociație a spinelului zincos, care apare sporadic, poate fi reprezentată prin sistemul (Zn,Fe) $(Al,Fe)_2O_4$ — Fe_3O_4 — FeS — $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$.

Cuprita Cu_2O, s-a întîlnit într-un singur caz într-o zgură puternic oxidată, de culoare roșie de la Ciclova, asociată cu cupru și magnetită dendritică. Cazul este excepțional, deoarece în sutele de secțiuni examinate nu s-a mai găsit nici urmă de cuprit.

Malachita $Cu_2(OH)_2CO_3$, apare ca produs de alterație, al tuturor zgurilor ceva mai bogate în cupru, din întreaga regiune. Apare sub formă de pelicule verzi, pe suprafața zgurilor și matelor.

4. FAZELE SILICATICE

Fayalita $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$, este unul din principalii constituenți cristalini ai zgurilor. Apare sub formă de cristale prismatice mari rombice idiomorfe, de 0,4—2 mm, ușor corodate de către pasta sticloasă (fig. 8). Este asociat în mod constant cu magnetita, pirotina și accidental cu spinelul zincos, blenda și sulfurile argentifere și cuprifere. Cristale mari și bine individualizate, cu constante optice explicite, sînt frecvente în zgurile de la Ciclova, Sasca și Dognecea.

PLANȘA I

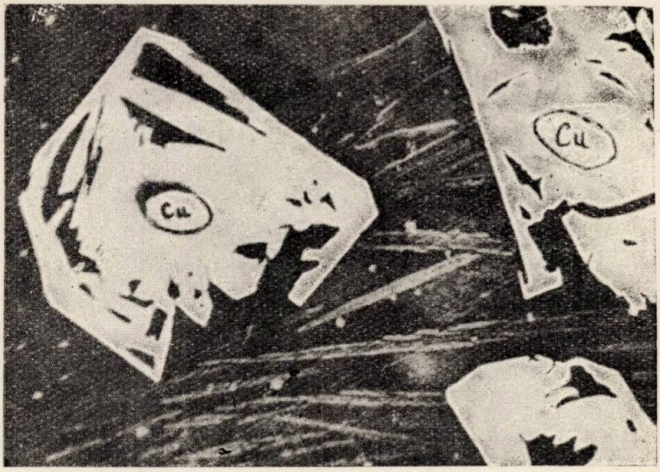


Fig. 1. — Zgură cupriferă Dognecea. Sistemul Cu—Fe_3O_4 — $(Fe,Ca)_2$ $(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$ (Melilit) — Nuclee de cupru (alb), în cristale idiomorfe scheletice de magnetit (alb-cenușiu) corodate după (100) și (111), în masă de melilit (acicular) și sticlă (negru). (200 ×)

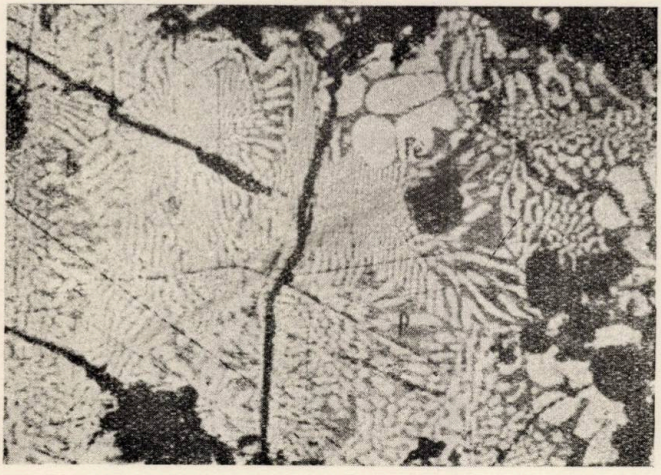


Fig. 2. — Zgură spongioasă Sasca Montană. Sistemul: Fe—FeS—Cu_5FeS_4—Sticlă — Structură eutectică între pirotină (alb-cenușiu) și bornit (cenușiu), cu picături de ferit (Fe, alb) în masă de sticlă vacuolară. (150 ×)

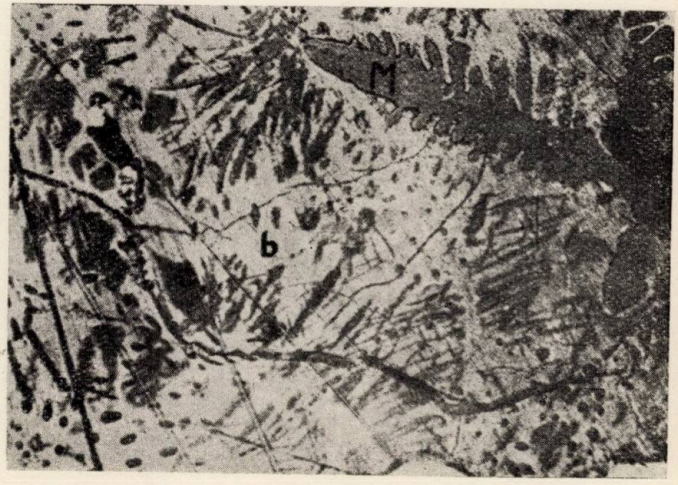
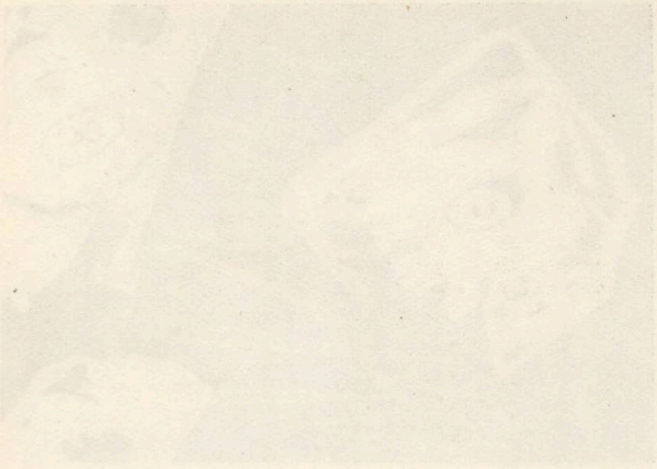
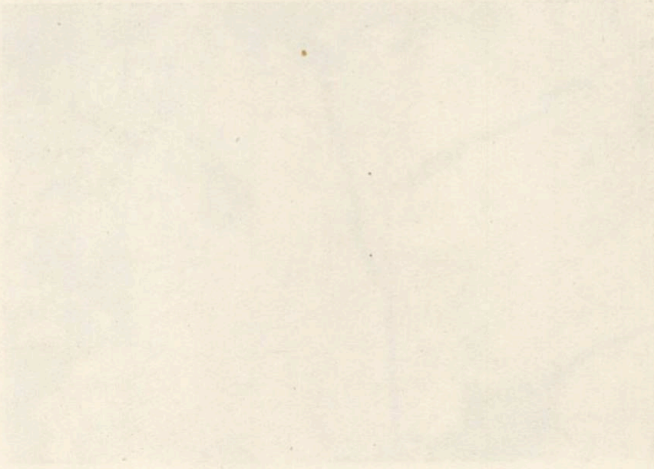
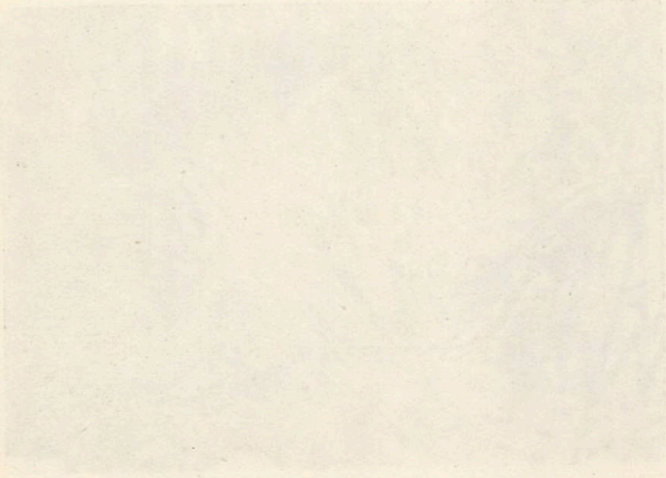


Fig. 3. — Mată cupriferă Moldova Nouă. Sistemul Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4—Fe_3O_4— Dendrite arborescente de magnetit (M, cenușiu închis) într-o masă fundamentală de digenit (alb) în care sînt separate prin dezamestec lamele de bornit (cenușiu). (100 ×)







PLANȘA I (urmare)

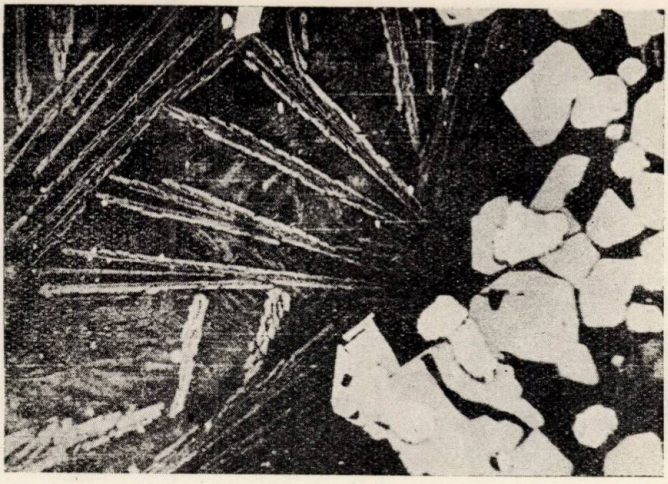


Fig. 4. — Zgură cupriferă Dognecea. Sistemul Cu—Fe_3O_4—melilită — sticlă. Globule de cupru (alb), ineluse în magnetit și agregate radiare de melilită în masa vitrofirică (negru). (100 ×)

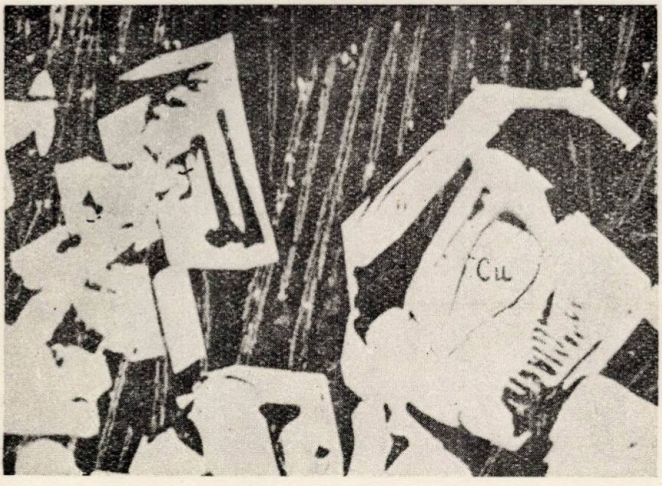
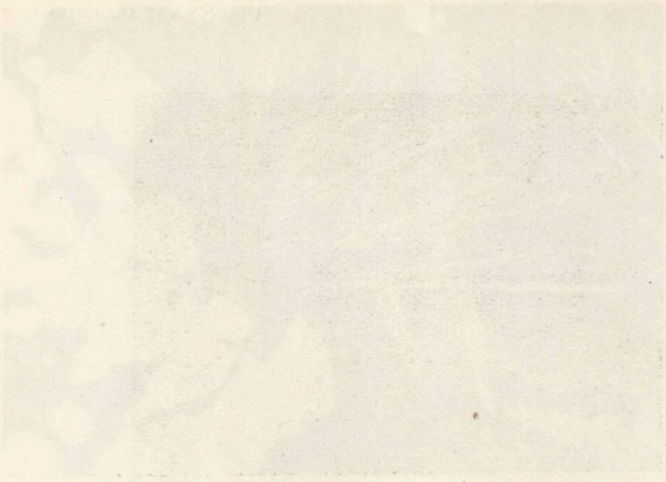
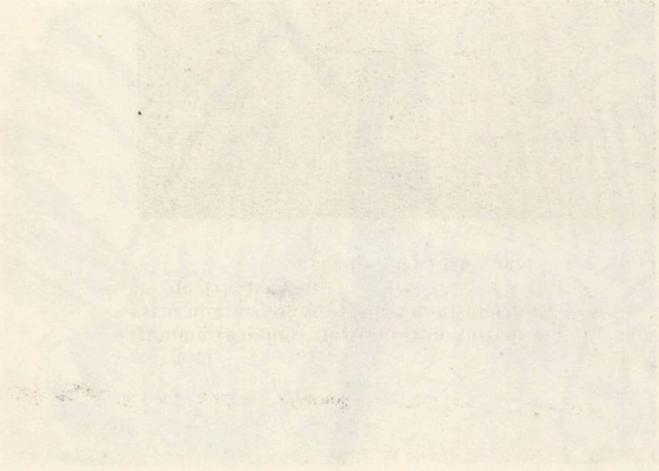


Fig. 5. — Zgură cupriferă Dognecea. Sistemul: Cu—Fe_3O_4 — $(Fe,Ca)_2$ (Al,Mg) $(Si,Al)_2O_7$ — sticlă. Cristale scheletice de magnetit (alb), corodate după fețele de cub (100) și octaedru (111), în formă de sceptru cu centre de cupru metalic. Masa fundamentală este alcătuită din cristale aciculare de melilit și sticlă. (100×)

Fig. 6. — Mată cupriferă (blocuri) Sasca Montană. Sistemul: Cu — Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4 — Fe_3O_4 — Sticlă. Masă de calcozină albastră (digenit), cu bornit lamelar și lenticular provenit din desfacerea soluției solide Cu_9S_5—Cu_5FeS_4. În digenit (alb cenușiu) sînt diseminate globule de magnetit (M) și filamente de cupru (Cu). Negru = sticlă. (300 ×)





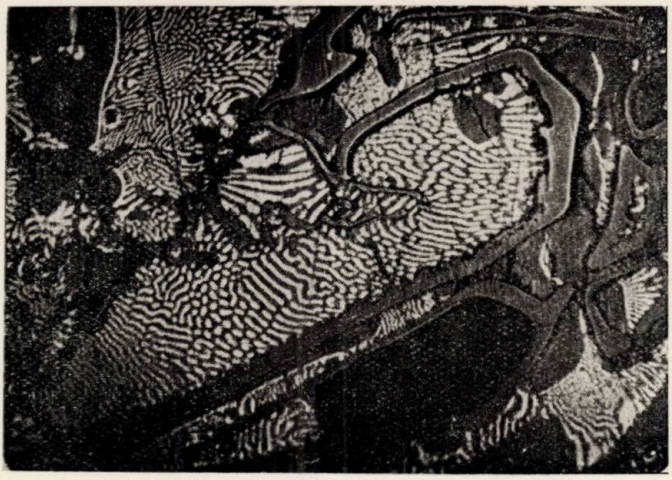


Fig. 7. — Zgură spongioasă Sasca Montană.
Sistemul $FeS-Cu_5FeS_4-Fe_3O_4$ — Sticlă. Structuri eutectice între pirotină (alb) şi bornit (cenuşiu deschis), bordate de cadre de magnetit (cenuşiu). Negru = sticlă vacuolară.
(300 ×)

Fig. 8. — Zgură cupriferă Ciclova.
Sistemul $FeS-Fe_3O_4$ — $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$ — Sticlă. Particule de pirotină (alb) şi magnetit (cenuşiu deschis) imiscibilizate în masa de sticlă (negru) ce umple spaţiul dintre cristale rombice idiomorfe de fayalit (cenuşiu). (100 ×)

PLANȘA II

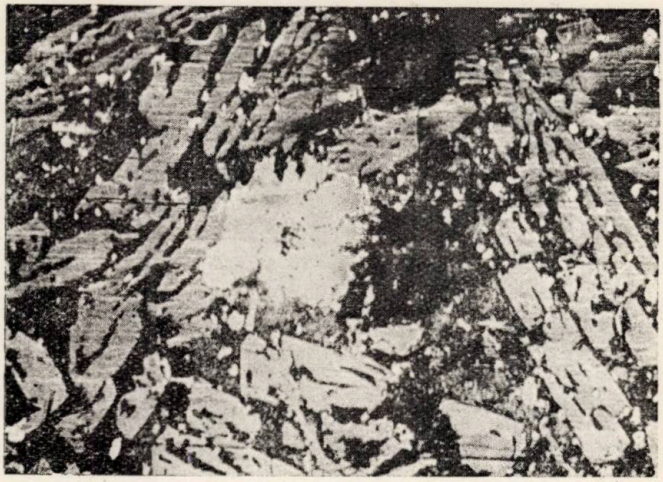


Fig. 9. — Zgură cupriferă Ciclova. Sistemul : Ag — Ag_2S — Cu_2S și FeS — Fe_3O_4 — $(Fe, Zn, Mg)_2 SiO_4$ — Sticlă. Agregat stelar de calcozină (alb), cu nucleu de argint și argentit (culoare cenușie din cauza oxidației fotochimice), într-o masă de sticlă (negru) cu cristale rombice de fayalit (cenușiu) și segregații punctiforme de pirotină (alb). (200 ×)

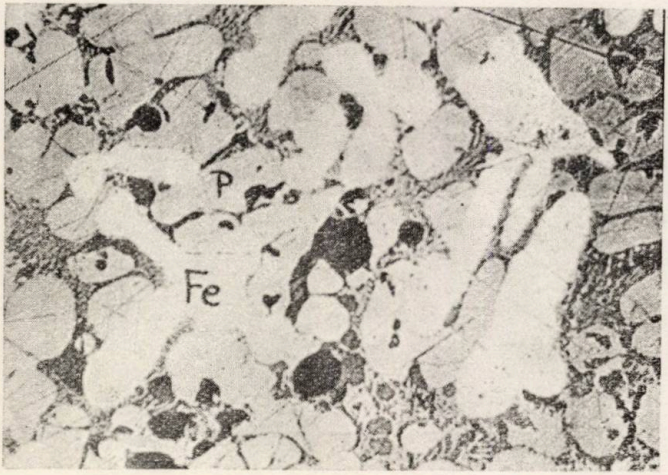


Fig. 10. — Mată cupriferă (blocuri) cu ferită Sasca Montană. Sistemul : Fe — FeS — Fe_3O_4 — Cu_5FeS_4. Granule alungite de ferită (alb) și pirotină (cenușiu) printre care se situează grupări de Fe_3O_4 — Cu_5FeS_4. Incluziunile negre globulare sînt sintetizate din silicați și sticlă. (100 ×)

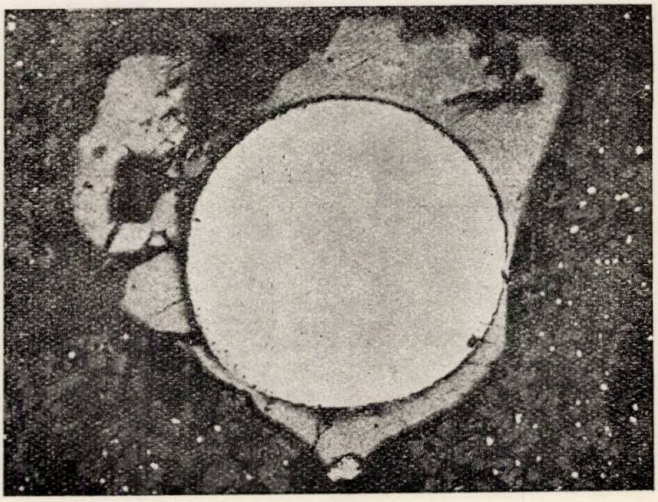


Fig. 11. — Zgură cupriferă Dognecea. Sistemul Cu — Cu_2S și Cu — Fe_3O_4 — sticlă. Picătură sferoidală de cupru metalic (alb), bordată de calcozină (cenușiu), într-o masă de sticlă (negru), în care sînt diseminate cristalite idiomorfe de magnetit (cenușiu) și particule de cupru (alb).

(150 ×)

PLANŞA II (urmare)

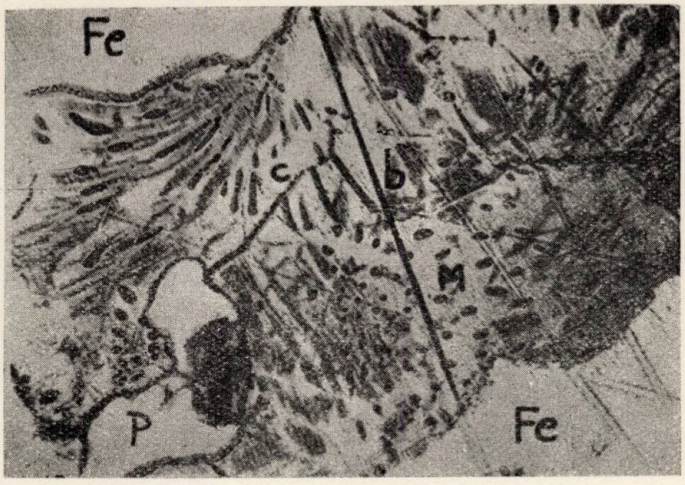


Fig. 12. — Mată cupriferă (blocuri) cu ferită Sasca Montană. Sistemul : Fe — Fe_3O_4 — FeS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5. Între două plaje mari de ferită (alb, Fe), se intersituează o masă de digenit (cenuşiu) ce conţine lamele de bornit (cenuşiu) provenit din dezamestec, segregaţii punctiforme şi filamente de magnetit (M cenuşiu) şi plaje de pirotină (alb, P).
(150 ×)

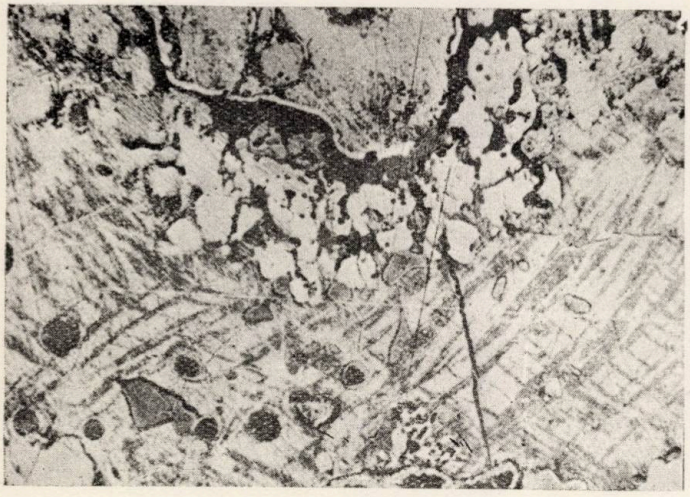


Fig. 13. — Mată cupriferă compactă (blocuri) Sasca Montană. Sistemul : Fe — FeS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5. Structură tipică pentru matele cuprifere. Masa fundamentală este sintetizată din digenit (cenuşiu) ce conţine lamele şi lentile de bornit (cenuşiu). Această masă fundamentală conţine plaje mari de ferită (alb, Fe, pirotină I şi II) şi globule de magnetit (M). Feritul în general are o coroană de reacţie, constituită din pirotină I.
(200 ×)

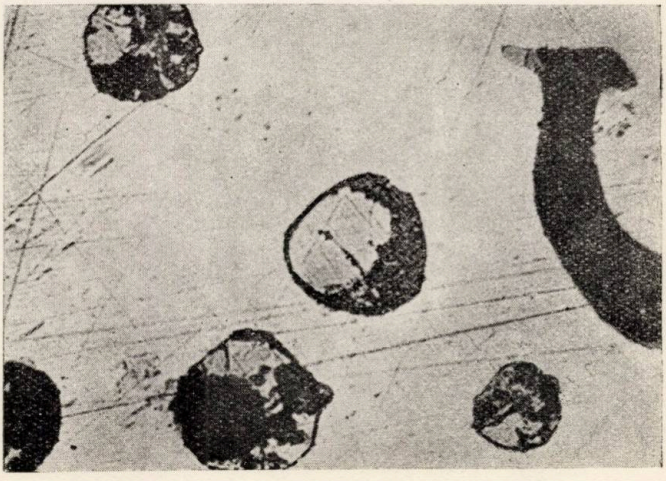
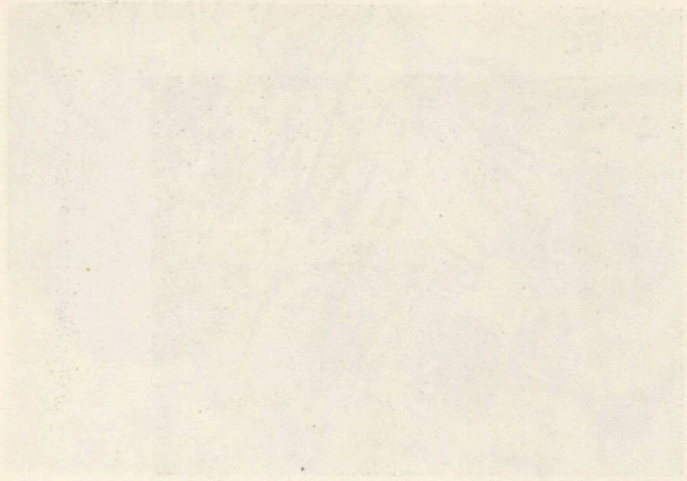


Fig. 14. — Blocuri de ferit Sasca Montană. Sistemul Fe — FeS — Cu_5FeS_4 — Cu_9S_5. Incluziuni sferoidale de sulfuri în masă de ferită (alb). Globulele sînt formate din pirotină (cenuşiu) şi un eutectic de FeS — $Cu_5Fe\ S_4$ — Cu_9S_5 (cenuşiu închis).
(200 ×)



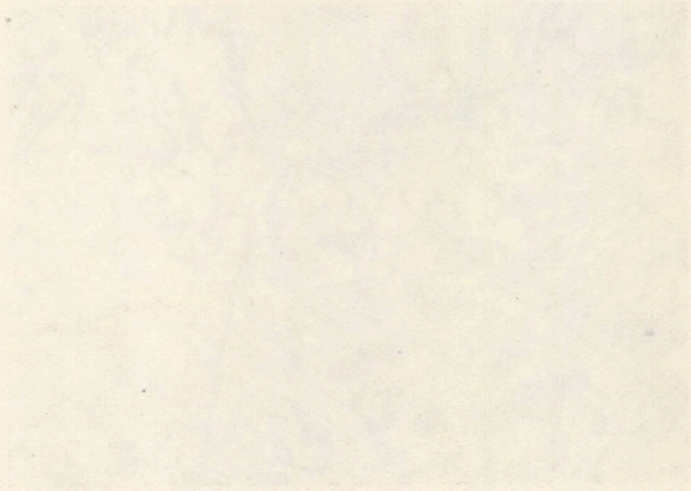


Fig. 15. — Zgură cupriferă Dognecea.
Sistemul Cu—Fe_3O_4 — $(FeCa)_2(CaAl, Mg)(SiAl)_2O_7$ — sticlă. Cristale cubice și octaedrice idiomorfe de magnetit (alb) corodate după (100) și (111) și transformate în agregate scheletice. În interior cristalele conțin globule de cupru metalic (Cu), fiind situate într-o pastă sticloasă, cu cristale aciculare de melilit. (200 ×)

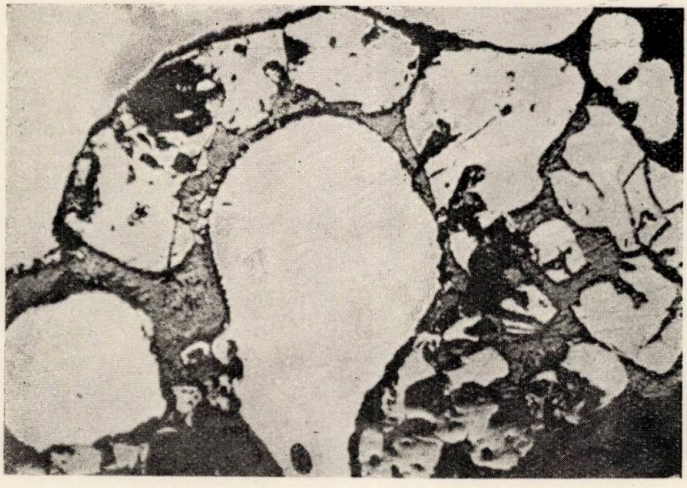
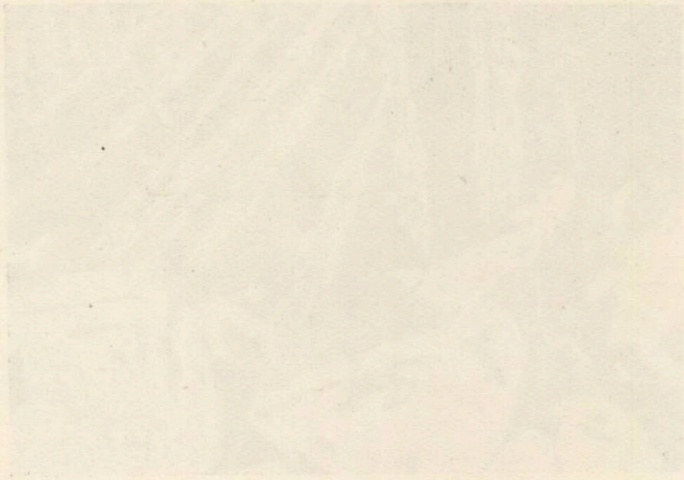


Fig. 16. — Blocuri de mată cu ferită Sasca Montană.
Sistemul Fe—FeS I—FeS II. Incluziuni de pirotină crem și galbenă (II) în masa fundamentală de ferită (alb). Cenușiu = pirotină II de tip Fe_nS_{n+1} Fe_6S_7. Alb cenușiu = pirotină I, de tip FeS.
(200 ×)



Melilita $(Fe,Ca)_2$ (Al,Mg) $(Si,Al)_2O_7$, formează cristale aciculare lungi (0,5—5 mm), avînd în interior nervuri și penaje caracteristice (fig. 4 și 5). De preferință se individualizează sub formă de agregate radiare, însoțind magnetita cu incluziuni de cupru, în zgurile de la Dognecea (fig. 1, 4, 5, 15). Structurile au fost descrise la studiul microscopic al cuprului și magnetitei.

Hedenbergita $FeCaSi_2O_6$, este un component cristalin de tip piroxenic ce apare foarte rar în zgurile de la Moldova Nouă. Cristalele sînt prismatice scurte, de dimensiuni cuprinse între 0,2 și 0,5 mm, fiind asociate cu melilita, magnetita, pirotina într-o pastă vitroasă.

Ortosilicatul bicalcic Ca_2SiO_4, este o fază cristalină artificială care se întîlnește rar chiar în masa zgurilor. Predomină în anumite tipuri de zgură spongioasă și vitroasă de la Sasca Montană (halda din centrul localității). Formează granule cu contur neregulat ($\varnothing$ = 0,3—2 mm), intens fisurate, amintind habitusul rombic și constantele optice ale olivinei naturale $(Mg,Fe)_2SiO_4$; fiind în multe cazuri înglobat într-o masă fundamentală de sticlă. Este intim concrescut cu cristale mici de magnetită, pirotină II, bornită și digenită.

Sticla este prezentată în toate tipurile de zguri, însă în proporții variabile. Astfel în zgurile cristaline, componentul vitros cimentează frecvent spațiile dintre cristalele de silicați și sulfuri. Predomină în zgurile vitroase și spongioase. Conține o multitudine de incluziuni microlitice, arborescente de silicați în curs de individualizare. Procesele de devitrificare sînt larg răspîndite în masa tuturor zgurilor. Sticlele sînt de culoare neagră-verzuie gălbuie-verzuie sau chiar verde intens (opac), conținînd cristale prismatice de fayalită, hedenbergită, agregate radiare de melilită și rozete de silicați în curs de cristalizare.

Pasta vitroasă devine uneori criptocristalină, conținînd numeroase incluziuni globulare de sulfuri (FeS — Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4).

Problemele structurale ale sticlelor din masa zgurilor pot fi rezolvate numai prin studii röntgenografice (Debye-Scherer etc.).

CONCLUZII

Prin studiul microscopic asupra zgurilor și matelor cuprifere din Banat s-au identificat 23 de compuși minerali definiți (incluzînd și trei metale), care pentru sistematizarea s-au divizat în patru grupe și anume:

— Faze metalice: Cu, Ag, Fe.

— Faze sulfuroase: sulfuri simple: FeS (I și II) Fe_6S_7, Cu_2S, Cu_9S_5, Ag_2S, MnS și ZnS, sulfosăruri: Cu_5FeS_4, $CuFe_2S_3$, $CuFeS_2$ și $Cu_3(Sb,As_3)S_3$.

— Faze oxidice: Fe_3O_4, (Zn,Fe) $(Al,Fe)_2O_4$, Cu_2O și $Cu_2(OH)_2CO_3$.

— Faze silicatice: $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$, (Fe,Ca) (Al,Mg) $(SiAl)_2O_7$, $FeCaSi_2O_6$, Ca_2SiO_4 și sticlă.

Zgurile cuprifere în general sînt constituite dintr-o masă fundamentală de silicați cristalini (fayalită, melilită, ortosilicat bicalcic, hedenbergită) și vitroși în care sînt diseminate picături de sulfuri (pirotină, digenită, bornită) cu diametrul de 0,2—3 mm și magnetită. Frecvența constantă a pirotinei exclude posibilitățile de zgurificare a cuprului, așa că majoritatea metalului util este concentrat în picăturile emulsio-

nate de sulfuri. Depozitele de zguri cuprifere sînt de ordinul sutelor de mii de tone, iar conținuturile în cupru variază între 0,3—0,5% Cu, la care se mai adaugă și 20—35% fier.

Matele cuprifere cu ferită, sînt sintetizate dintr-o masă fundamentală de digenită-bornită (provenită prin desfacerea soluției solide a sistemului Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4) în care sînt situate grupări mari de pirotină și ferită. În mod subordonat matele mai conțin magnetită, alabandină, cupru și alte faze minerale.

Prezentul studiu menționează și ilustrează toate structurile, corelațiile și dimensiunile componenților minerali, ce vin în discuție pentru valorificarea acestor produse metalurgice, în direcția cuprului și eventual a fierului.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ИЗ СТАРЫХ ОТВАЛОВ В БАНАТЕ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Целью микроскопических исследований медьсодержащих шлаков и роштейнов Баната (области Догнеча, Чиклава, Саска Монтана и Молдова Ноуа) было определение минеральных фаз, содержащих полезные металлы, в виду использования меди и, возможно, железа.

Металлические фазы представлены медью, серебром и железом.

Фазы, содержащие серу, делятся на две группы: обыкновенные сульфиды, представленные пиротином (FeS 1 и П), калькозином (Cu_2S), дигенитом ($Cuq\ S_5$), аргентитом (Ag_2S), алабандином (MnS) и обманкой (Zn, Fe) S; сульфосоли: борнит ($Cu_5Fe\ S_4$), кубанит ($Cu\ Fe_2\ S_3$), калькопирит ($Cu\ Fe\ S_2$) и тетраедрит.

Окисные фазы: магнетит (Fe_3O_4), цинковая шпинель (Zn, Fe) (Al, $Fe)_2\ O_4$, куприт Cu_2O) и малахит $Cu_2(OH)_2\ CO_3$.

Силикатные фазы: фаялит (Fe, Zn, $Mg)_2\ SiO_4$, мелилит (Fe, $Ca)_2$ (Al, Mg) (Si, $Al)_2\ O_7$, геденбергит $FeCaSi_2O_6$, двухкальциевый ортосиликат Ca_2SiO_4 и стекло.

Медьсодержащие шлаки Баната состоя, в общем, из основной массы кристаллических (фаялит, мелилит, геденбергит и т. д.) и стекловидных силикатов с отдельными вкраплениями сульфидов (пиротин, дигенит, борнит и т. д., с диаметром 0,2—3 мм) и магнетита. Постоянная частота присутствия пиротина исключает возможность ошлакования меди, так что основная масса полезного металла сконцентрирована в эмульсионированных (механически) каплях сульфидов. Залежи медьсодержащих шлаков—порядка сотен тысяч тонн, а содержание меди изменяется в пределах 0,3—0,5%, к которым прибавляется и 20—35% железа.

Медьсодержащие роштейны с ферритом синтетизированы из основной массы дигенит-борнита (происходящей в результате распада твердого раствора системы Cu_9S_5—Cu_5FeS_4), в которой присутствуют крупные группировки пиротина и феррита. Роштейны содержат также магнетит, алабандин, медь и другие минеральные фазы.

Данное исследование отмечает и рассматривает все структуры, соотношения и размеры интересующих минеральных компонент, в виду использования вышеупомянутых металлургических продуктов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Таблица I

Рис. 1. — Медьсодержащий шлак из Догнеча. Система Cu — Fe_3O_4 — $(Fe, Ca)_2$ (Al, Mg) $(Si, Al)_2O_7$ (мелилит) — включения меди (белого цвета) в идиоморфных шеелитовых кристаллах магнетита (бело-серого цвета), корродированных согласно (100) и (111), в массе мелилита (игольчатого строения) и стекла (черного цвета) (200 ×).

Рис. 2. — Пеношлак из Саскы Монтаны. Система: Fe—FeS—Cu_5—FeS_4 — стекло — эвтектическое строение, среднее между пиротином (бело-серого цвета) и борнитом (серого цвета), с вкраплениями феррита (Fe, белого цвета) в массе вакуолярного стекла (150 ×).

Рис. 3. — Медьсодержащий роштейн из Молдова Ноуэ. Система: Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4— —Fe_3O_4 — арборесцентные дендриты магнетита (М темносерого цвета) в основной массе дигенита (белого цвета), разделенные пластинками борнита (серого цвета) (100 ×).

Рис. 4. — Медьсодержащий стекловидный шлак из Догнечи. Система: Cu—Fe_3O_4— стекло. Шарик меди (белого цвета), включенный в магнетит и радиальные агрегаты мелелита в стекловидной массе (черного цвета) (100 ×).

Рис. 5. — Медьсодержащий шлак из Догнечи. Система: Cu—Fe_3O_4 — $(Fe, Ca)_2$ (Al, Mg) $(Si, Al)_2O_7$ — стекло. Шеелитовые кристаллы магнетита (белого цвета), корродированные по граням куба (100) и октаэдра (111), в виде скипетра, с отдельными центрами металлической меди. Основная масса состоит из игольчатых кристаллов мелилита и стекла (100 ×).

Рис. 6. — Медьсодержащий роштейн (глыбы) из Саскы Монтаны. Система: Cu— —Cu_9S_5—Cu_5FeS_4—Fe_3O_4 — стекло. Масса синего халькозина (дигенита) с пластинчатым и линзообразным борнитом, происходящим от распада твердого раствора Cu_9S_5—Cu_5FeS_4. В дигените (белосерого цвета) рассеяны шарики магнетита (М) и медные жилки (Cu) Черным цветом обозначено стекло (300 ×).

Рис. 7. — Пеношлак из Саскы Монтаны. Система · FeS—Cu_5—FeS_4—Fe_3O_4—стекло Эвтектические структуры, средние между структурой пиротина (белого цвета) и борнита (светлосерого цвета), окаймленные магнетитом (серого цвета). Черный цвет—вакуолярное стекло (300 ×).

Рис. 8· — Медьсодержащий шлак из Чиклавы. Система: FeS — Fe_3O_4 — (Fe, Zn, $Mg)_2SiO_4$ — стекло. Частицы пиротина (белого цвета) и магнетита (светлосерого цвета), вкрапленные в массу стекла (черного цвета), наполняющую пространство между ромбическими идиоморфными кристаллами фаялита (серого цвета) (100 ×).

Таблица II

Рис. 9. — Медьсодержащий шлак из Чиклавы. Система: Ag—Ag_2S—Cu_2S и FeS— —Fe_3O_4—(Fe, En, $Mg)_2SiO_4$ — стекло. Звездчатый агрегат халькозина (белого цвета), с ядром, состоящим из серебра и аргентита (серого цвета вследствие фотохимического окисления) в массе стекла (черного цвета) с ромбическими кристаллами фаялита (серого цвета) и точечными сегрегациями пиротина (белого цвета 200 ×).

Рис. 10. — Медьсодержащий роштейн (глыбы) с ферритом из Соскы Монтаны. Система; Fe—FeS Fe_3O_4—Cu_5 FeS_4. Удлиненные зерна феррита (белого цвета) и пиротина серого цвета), среди которых располагаются группировки Fe_3O_4—Cu_5FeS_4. Черные глобулярные включения синтетизированы из силикатов и стекла (100 ×).

Рис. 11. — Медьсодержащий шлак из Догнечи. Система: Cu—Cu_2S и Cu—Fe_5O_4 — стекло. Шаровидное вкрапление металлической меди (белого цвета), окаймленное халькозином (серого цвета) в массе стекла (черного цвета), в которой рассеяны идиоморфные кристаллиты магнетита (серого цвета) и частицы меди (белого цвета) (150 ×).

Рис. 12. — Медьсодержащий роштейн (глыбы) с ферритом из Саскы Монтаны. Система: Fe—Fe_3O_4—FeS—Cu_5FeS_4—Cu_9S_5.

Между двумя большими участками феррита (белого цвета, (Fe) располагается масса дигенита (серого цвета), содержащая пластинки борнита (серого цвета), выделившегося из смеси, точечные сегрегации и жилки магнетита (М-серого цвета) и участки пиротина (белого цвета, P) (150 х).

Рис. 13. — Медьсодержащий компактный роштейн (глыбы) из Саскы Монтаны. Система: Fe—FeS—Cu_5 DeS_4—Cu_4S_5. Типичная структура медьсодержащих соединений. Основная масса синтетизирована из дигенита (серого цвета), содержащего пластинки и

линзы борнита (серого цвета). Эта основная масса содержит крупные участки феррита (белого цвета Fe, пиротин I и II) и шарики магнетита (M). Феррит вообще имеет реакционную корону, составленную пиротином I (200 ×).

Рис. 14. — Глыбы феррита Саскы Монтаны. Система: Fe—FeS—Cu_5—FeS—Cu_4S_5. Шаровидные включения сульфидов в массе феррита (белого цвета). Шарики образованы пиротином (серого цвета) и эвтектиком FeS—Cu_5FeS_4—Cu_4S_5 (темносерого цвета) (200 ×).

Рис. 15. — Медьсодержащий шлак из Догнечи. Система: Cu—Fe_3O_4—$(FeCa)_2$ (CAl, Mg) $(SiAl)_2O_7$ — стекло. Кубические кристаллы и идиоморфные октаэдры магнетита (белого цвета M), окрашенные согласно (100) и (111) и превращенные в скелетные агрегаты. Внутри кристаллов содержатся шаровидные включения металлической меди Cu), вкрапленные в стекловидную массу, вместе с игольчатыми кристаллами мелилита (200 ×).

Рис. 16. — Глыбы роштейна с ферритом из Саскы Монтаны. Система: Fe—FeS I—FeS II. Включения пиротина (кремового и желтого цвета, II) в основной массе феррита (белого цвета); серый цвет соответствует пиротину II типа $FenSn+1\ Fe_6S_7$; белосерый цвет соответствует пиротину I типа FeS (200 ×).

ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES LAITIERS CUPRIFÈRES DES VIEILLES HALDES DU BANAT

(RÉSUMÉ)

L'étude microscopique des laitiers et mattes cuprifères du Banat (régions de Dognecea, Ciclova, Sasca Montană et Moldova Nouă) a eu pour objet de déterminer les phases minérales dans lesquelles se trouvent fixés les métaux utiles, en vue de la mise en valeur du cuivre et, éventuellement, du fer.

Les phases métalliques sont représentées par le cuivre, l'argent et le fer.

Les phases sulfureuses se divisent en deux groupes : — sulfures simples, représentées par la pyrrhotine (FeS I et II) la chalcosine (Cu_2S), la digénite (Cu_9S_5), l'argentite (Ag_2S), l'alabandine (MnS) et la blende (Zn, Fe)S, — sels sulfureux : la bornite (Cu_5FeS_4), la cubanite (Cu Fe_2S_3), la chalcopyrite ($CuFeS_2$) et la tetraédrite.

Les phases oxydiques : la magnétite (Fe_3O_4), la zinco-spinelle (Zn,Fe) $(Al,Fe)_2O_3$, la cuprite (Cu_2O) et la malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$.

Les phases silicatées : la fayalite $(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$, la mélilite $(Fe,Ca)_2$ (Al,Mg) $(Si,Al)_2O_7$, l'hédenbergite $FeCaSi_2O_6$, l'orthosilicate bicalcique Ca_2SiO_4 et les verres.

Les laitiers cuprifères du Banat sont généralement constitués par une masse fondamentale de silicates cristallins (fayalite, mélilite, hédenbergite etc.) et vitreux, dans lesquels sont disseminées des gouttes de sulfures (pyrrhotine, digénite, bornite, etc.) au diamètre de 0,2 à 3 mm et de la magnétite. La fréquence constante de la pyrrhotine exclut la possibilité de scorification du cuivre, de sorte que la plus grande partie du métal utile est concentrée dans les gouttes de sulfures émulsionnées (mécaniquement). Les dépôts de laitiers cuprifères sont de l'ordre des centaines de milliers de tones et leurs teneurs en cuivre varient entre 0,3 et 0,5%, auquel s'ajoute également de 20 à 35% de fer.

Les mattes cuprifères à ferrite sont synthétisées d'une masse fondamentale de digénite-bornite (provenant de la dissociation de la solution solide du système Cu_9S_5 — Cu_5FeS_4), dans laquelle sont situés de grands groupements de pyrrhotine et de ferrite. D'une façon subordonnée les

mattes contiennent aussi de la magnétite, de l'alabandine, du cuivre et d'autres phases minérales.

L'étude présente mentionne et illustre toutes les structures, corrélations et dimensions des composants minéraux qui sont pris en considération pour la mise en valeur de ces produits métallurgiques, en vue de l'obtention du cuivre.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *Laitier cuprifère de Dognecea.* Système : $Cu-Fe_3O_4-(Fe, Ca)_2(Al,Mg)$ $(Si,Al)_2O_7$ (Mélilite) — Noyaux de cuivre (blanc) en cristaux idiomorphes schélettique de magnétite (blanc-gris) corrodés d'après (100) et (111), dans une masse de mélilite (aciculaire) et de verre (noir). (200 ×).

Fig. 2. — *Laitier spongieux de Sasca Montană.* Système : $Fe-FeS-Cu_5FeS_4$ — Verre. — Structure eutectique entre la pyrrhotine (blanc-gris) et la bornite (gris) avec des gouttes de ferrite (Fe, blanc) dans une masse de verre vacuolaire. (150 ×).

Fig. 3. — *Matte cuprifère de Moldova Nouă.* Système : $Cu_9S_5-Cu_5FeS_4-Fe_3O_4$. — Dendrites arborescentes de magnétite (M, gris-foncé) dans une masse fondamentale de digénite (blanc) de laquelle sont séparées par ségrégation des lamelles de bornite (gris). (100 ×).

Fig. 4. — *Laitier cuprifère de Dognecea.* Système : $Cu-Fe_3O_4$ — Mélilite. — Globule de cuivre (blanc) dans la magnétite et agrégrats radials de mélilite en masse vitrophyritque (noir). (100 ×).

Fig. 5. — *Laitier cuprifère de Dognecea.* Système : $Cu-Fe_3O_4-(Fe, Ca)_2(Al, Mg)$ $(Si, Al)_2O_7$ — verre. Cristaux scquelettiques de magnétite (blanc), corrodés suivant les faces d'un cube (100) et d'un octaèdre (111) en forme de sceptre, avec des centres de cuivre métallique. La masse fondamentale est constituée de cristaux aciculaires de mélilite et de verre. (100 ×).

Fig. 6. — *Matte cuprifère (en blocs) de Sasca Montană.* Système : $Cu-Cu_9S_5-Cu_5FeS_4-Fe_3O_4$ — verre. Masse de chalcosine bleue (digénite) avec de la bornite lamellaire et lenticulaire provenant par séparation de la solution solide $Cu_9S_5-Cu_5FeS_4$. Dans la digénite (blanc-grisâtre) sont disséminés des globules de magnétite (M) et des filaments de cuivre (Cu). Noir = verre. (300 ×).

Fig. 7. — *Laitier spongieux de Sasca Montană.* Système : $FeS-Cu_5FeS_4-Fe_3O_4$ — verre. Structures eutectiques entre la pyrrhotine (blanc) et la bornite (gris clair), bordées de cadres de magnétite (gris). Noir = verre vacuolaire. (300 ×).

Fig. 8. — *Laitier cuprifère de Ciclova.* Système : $FeS-Fe_3O_4-(Fe, Zn, Mg)_2SiO_4$ — verre. Particules de pyrrhotine (blanc) et de magnétite (gris clair) immiscibilisées dans une masse de verre (noir) qui remplit l'espace entre les cristaux rhombiques idiomorphes de fayalite (gris) (100 ×).

Fig. 9. — *Laitier cuprifère de Ciclova.* Système : $Ag-Ag_2S-Cu_2S$ et $FeS-Fe_3O_4-(Fe,Zn,Mg)_2SiO_4$ — verre. Agrégat stellaire de chalcosine (blanc) à noyaux d'argent et d'argentite (couleur grise à cause de l'oxydation photochimique) dans une masse de verre (noir) avec des cristaux rhombiques de fayalite (gris) et des ségrégations punctiformes de pyrrhotine (blanc). (200 ×).

Fig. 10. — *Matte cuprifère (en blocs) à ferrite de Sasca Montană.* Système : $Fe-FeS-Fe_3O_4-Cu_5FeS_4$. Granules allongés de ferrite (blanc) et de pyrrhotine (gris) parmi lesquels se situent des grupes de $Fe_3O_4-Cu_5FeS_4$. Les inclusions globulaires noires sont synthétisées àpartir de silicates et de verre. (100 ×).

Fig. 11. — *Laitier cuprifère de Dognecea.* Système : $Cu-Cu_2S$ et $Cu-Fe_3O_4$ - verre. Goutte sphéroïdale de cuivre métallique (blanc) bordée de chalcosine (gris) dans une masse de verre (noir) dans laquelle sont disséminées des cristallites idiomorphes de magnétite (gris) et des particules de cuivre (blanc). (150 ×).

Fig. 12. — *Matte cuprifère (en blocs) à ferrite, de Sasca Montană.* Système : $Fe-Fe_3O_4-FeS-Cu_5FeS_4-Cu_9S_5$. Entre deux plages de ferrite (blanc,Fe) se situe une masse de digénite (gris,) qui contient des lamelles de bornite (gris) provenant de la ségrégation, des ségrégations punctiformes et des filaments de magnétite (M, gris) ainsi que des plages de pyrrhotine (blanc, P) (150 ×).

Fig. 13. — *Matte cuprifère compacte (en blocs) de Sasca Montană.* Système : $Fe-FeS-Cu_5FeS_4-Cu_9S_5$. Structure typique des mattes cuprifères. La masse fondamentale est synthéthisée à partir de digénite (gris) qui contient des lamelles et des lentilles de bornite (gris). Cette masse fondamentale contient de grandes plages de ferrite (blanc, Fe, pyrrhotine I et II)

et des globules de magnétite (M). La ferrite a généralement une couronne de réaction, constituée par de la pyrrhotine I. (200 ×).

Fig. 14. — *Blocs de ferrite de Sasca Montană.* Système : Fe-FeS-Cu_5FeS_4-Cu_9-S_5. Inclusions sphéroïdales de sulfures dans une masse de ferrite (blanc). Les globules sont formés de pyrrhotine (gris) et d'un eutectique de FeS-Cu_5FeS_4-Cu_9S_5 (gris foncé). (200 ×).

Fig. 15. — *Laitier cuprifère de Dognecea.* Système : Cu-Fe_3O_4-$(Fe,Ca)_2$ $(C.Al,Mg)(Si,Al)_2$ O_7 — verre. Cristaux cubiques et octaèdriques idiomorphes de magnétite (blanc), corrodés d'après (100) et (111) et transformés en agrégats scquelettiques. Á l'intérieur, les cristaux contiennent des globules de cuivre métalliques (Cu), situés dans une pâte vitreuse, avec des cristaux aciculaires de mélilite. (200 ×).

Fig. 16. — *Blocs de matte à ferrite, de Sasca Montană.* Système : Fe-FeS I – FeS II. Inclusions de pyrrhotine crême et jaune (II) dans la masse fondamentale de ferrite (blanc) ; gris = pyrrhotine II du type Fe_nS_{n+1} Fe_6S_7 ; blanc gris = pyrrhotine I, du type FeS. (200 ×).

BIBLIOGRAFIE

1. Allen F. T. Crenshaw I. L. u. Merwin H. E., Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 1913, t. 79, nr. 7, p. 322.
2. Bateman G. a. Laski E. Economic Geology, 1932, t. 27, nr. 52, p. 1156.
3. Brenthel F., Metall und Erz, 1939, t. 36, p. 335.
4. Chudoba K. F. u. Mackovsky M. T., Ztbl. geol. Min. u. Pal., A, 1939, p. 1345.
5. Fellenberg F., Chemie der Erde, 1935, t. 34, p. 67.
6. Hentschel H., Ztschr. f. Krist., 1924, t. 59, p. 458.
7. Juşko A. S., Geolizd., Moscova, 1947, ed. I, p. 115, 67, 87.
8. Lorentz R. u. Eitel W., Erg. Bd. der Koloidztschr., 1936, t. 5. nr. 4, p. 654.
9. Merwin H. E. a. Lombard A., Economic Geology, 1937, t. 32, nr. 14, p. 203.
10. Monaco E., Ztschr. f. Krist., 1905, t. 40, p. 297.
11. Siromiatnikov F. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, 1953, 5. 135.
12. Tiedeman H., Metall und Erz, 1926, t. 23, nr. 16, p. 201.
13. Taylor W., Ztschr. f. Krist., A, 1954, t. 87, p. 464.
14. Volînski I. S., Geolizd., Moscova, 1947. ed. I.
15. Wintschell A. H., *Elements of Optical Mineralogy.* Van Nostr., New York, 1950.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

PRODUSE REFRACTARE TERMOIZOLANTE DIN ZGURI METALURGICE

DE

AL. BRANISKI, V. SINIANSKY şi C. CLEPER

1. Introducere

Teoria izolării termice se bazează încă pe foarte puține cunoştinţe verificate ştiinţific.

Factorii care influenţează scurgerea căldurii prin materialele izolante sînt în primul rînd conductibilitatea termică a materialului de bază, în al doilea rînd conductibilitatea porilor umpluţi cu gaze şi în al treilea rînd radiaţia prin porii materialului calorifug.

Conductibilitatea porilor nu intervine decît atunci cînd porii sînt umpluţi cu gaze, căci vidul este singurul izolant absolut. Conductibilitatea porilor se compune din conducţie şi convecţie. Convecţia este cu atît mai redusă, cu cît porii materialului izolant sînt mai mici, căci cu atît gazul este mai imobilizat în pori.

Proprietăţile termoizolante ale materialelor refractare depind în consecinţă în primul rînd de numărul şi natura porilor. Izolarea termică optimă se obţine deci printr-o *porozare* adecvată a materialului refractar.

Influenţa temperaturii asupra conductibilităţii termice este considerabilă, deoarece radiaţia devine preponderentă mai ales atunci cînd porii materialului sînt mari.

Conductibilitatea termică a materialelor izolante creşte deci cu dimensiunea porilor şi aceasta cu cît temperatura este mai ridicată.

Un produs termoizolant nu poate fi folosit decît atîta timp cît proprietăţile lui geometrice şi fizice sînt permanente. O dată topit, el îşi pierde în cea mai mare parte puterea lui izolantă. De aici rezultă că izolarea termică depinde în primul rînd de *înmuierea sub sarcină* a materialului refractar, care la rîndul ei stă în strînsă legătură cu *porozitatea*.

Orice produs refractar termoizolant are deci o limită de folosinţă (temperatura maximă de utilizare) peste care nu se poate trece.

P. P. Budnikov şi V. V. Belovodsky [1] au arătat că produsele termoizolante cu 50% porozitate, obţinute din kieselgur, trebuie utilizate la cel mult 750°C.

De aici rezultă că refractarele termoizolante pe bază de kieselgur au o limită de folosință relativ redusă față de alte produse similare.

Avînd în vedere constituția zgurilor metalurgice poroase, era de așteptat, fapt care s-a și confirmat, ca produsele refractare termoizolante din zguri metalurgice să aibe o limită de folosință cu mult mai mare.

Pentru a ilustra cu un singur exemplu efectul izolării termice la cuptoarele electrice din industria metalurgică vom cita după H. Weitzner [2], că cu ajutorul produselor termoizolante pe bază de diatomit s-a putut reduce consumul de curent electric la topirea oțelului cu 3—6% și durata procesului de topire cu 11%.

Problema de a izola termic în mod rațional cuptoarele electrice industriale s-a pus abia în anul 1928 în Germania [3]. În perioada 1930—1935 produsele refractare termoizolante și-au făcut intrarea în industrie în U.R.S.S. [4], iar în 1935 s-a început a izola termic în Germania cuptoarele Martin [5].

2. Scopul lucrării

Scopul acestei lucrări a fost de a găsi o nouă utilizare pentru zgurile metalurgice poroase de cuptor înalt, prin obținerea de refractare termoizolante, produse atît de necesare căptușirii raționale a cuptoarelor de tot felul.

3. Materiile prime folosite

Materiile prime utilizate în acest scop au fost în primul rînd o zgură metalurgică poroasă de cuptor înalt, ca materie primă de bază, alături de o argilă refractară plastică, o serpentină și o dolomită, ca lianți și un lignit, respectiv rumeguș de lemn de brad, ca adaosuri combustibile, pentru creșterea porozității.

Zgura metalurgică a fost o zgură poroasă de cuptor înalt de culoare cenușie-gălbuie, ușor de măcinat, cu greutatea specifică 2,63, greutatea volumetrică 0,732 (pentru granulația maximă de 3 mm ∅) și compoziția chimică arătată în tabloul nr. 1.

Argila refractară a fost o argilă foarte plastică cu refractaritatea 1700°C (C.S. 31/32), de culoare gălbuie-cenușie.

Serpentina s-a folosit sub formă de pulbere foarte fină (trecută complet prin sită de 900 și cu un reziduu maxim de 10% pe sita de 4900 ochiuri pe cm^2) pentru a avea o putere liantă suficient de mare.

Dolomita a fost utilizată în aceeași stare de pulbere fină, pentru aceleași motive.

Compozițiile chimice ale argilei refractare, ale serpentinei și dolomitei sînt indicate în tabloul nr. 1.

Lignitul, folosit ca adaos combustibil, are o putere calorifică superioară de aproximativ 4500 kcal/kg, o umiditate higroscopică de 14,7%, materii volatile 38,2% și un conținut de cenușă de 15,8%.

Compoziția chimică a cenușei acestui lignit este arătată în tabloul nr. 1.

Adaosurile maxime de lignit recomandate în această lucrare nu coboară limita de folosință a produselor refractare termoizolante obținute cu mai mult de 30°C.

Rumegușul de lemn de brad utilizat ca adaos combustibil, cu greutatea volumetrică de 0,195 g/cm^3, are un conținut de cenușă de 0,51 %, iar cenușa rumegușului are compoziția chimică din tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

%	Zgură metalurgică	Argilă refractară	Serpentină	Dolomita	Cenușa lignitului	Cenușa rumegușului
Pierdere de calcinare	0,87	6,59	18,56	45,90	—	—
SiO_2	36,09	67,70	35,45	1,35	20,40	4,82
TiO_2	—	—	—	—	0,32	—
Al_2O_3	8,71	20,59	0,48	0,02	8,74	2,20
Fe_2O_3	0,87	3,11	9,43	0,92	24,78	17,20
MnO_2	1,05	—	—	—	0,22	4,58
CaO	45,70	0,87	—	31,64	16,76	42,39
CaS	2,50	—	—	—	—	—
MgO	3,68	0,48	36,14	20,55	3,61	6,73
Alcalii	0,51	0,60	—	—	1,47	19,58
SO_3	—	—	—	—	23,89	0,63
P_2O_5	—	—	—	—	0,31	2,19

Avînd în vedere conținutul atît de redus de cenușă, chiar pentru adaosurile maxime, coborîrea limitei de folosință a produselor refractare termoizolante obținute este cu totul neglijabilă.

4. Metoda de lucru

Zgura metalurgică a fost astfel măcinată și ciuruită încît granulele obținute să aibă diametrul minim de 0,5 și cel maxim de 3 mm.

Argila refractară, serpentina și dolomita, care toate trei au fost folosite ca lianți, au fost foarte fin măcinate.

Lignitul a fost astfel măcinat și ciuruit încît granulele cele mai mari să nu treacă de 1 mm diametru.

Rumegușul de lemn de brad a fost cernut prin sita de 2 mm și umezit cu apă, pînă la completa umectare, cu 24 ore înainte de utilizare.

Din zgura metalurgică granulată, lianții de mai sus și adaosurile combustibile menționate s-au făcut 85 de amestecuri în diferite proporții. S-au fasonat de fiecare amestec cîte 10 probe mici de aproximativ 100 g fiecare, iar din 4 amestecuri alese s-au fasonat cîte 10 cărămizi de dimensiune obișnuită (25 × 12,5 × 6,5 cm) și 5 jumătăți de cărămidă.

Probele au fost arse la temperatura de 1100, 1160 și 1200°C într-un cuptor de laborator cu gaz metan. Temperatura maximă a fost atinsă după 32 de ore, menținîndu-se constantă timp de 4 ore, după care a urmat răcirea cuptorului, care a durat alte 12 ore.

5. Tipuri de produse refractare termoizolante obținute

Din încercările preliminare s-a putut constata că nu se pot obține *refractare termoizolante din zgură metalurgică legată cu dolomită.*

La temperatura de ardere, care din cauza zgurii nu poate trece de 1100—1200°C, dolomita nu se stabilizează. În consecință produsele obținute se dezagregă cu timpul.

S-a mai constatat din primele încercări că se pot obține *refractare termoizolante din zguri metalurgice legate* chimic, cu ajutorul unui liant hidraulic oarecare, ca de exemplu cimentul aluminos sau cimentul portland, dar că ele nu pot fi folosite ca atare, deoarece la temperatura obișnuită de utilizare, de 700—1000°C, liantul hidraulic se deshidratează, fără să se fi putut forma un liant ceramic suficient de rezistent.

Produsele refractare termoizolante din zguri metalurgice studiate de noi au fost de două tipuri :

1) cu liant ceramic forsteritic și
2) cu liant ceramic argilos.

Produsele refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic forsteritic au fost obținute din amestecuri de 32—48% zgură metalurgică granulată cu 40—60% pulbere fină de serpentină și adaosuri combustibile (5—13% lignit granulat sau 3—6% rumeguș de lemn).

Din amestecuri de zgură metalurgică granulată cu pulbere fină de serpentină plus dolomită și adaosuri combustibile nu s-au putut obține produse izolante cu suficientă rezistență mecanică, deoarece la 1100 și chiar la 1200°C reacția dintre serpentină și dolomită nu putea fi terminată, iar mai sus zgura metalurgică intra în reacție cu serpentina, producînd o deporozare puternică.

Produsele refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic argilos au fost obținute din amestecuri de 40—80% zgură metalurgică cu 10—40% argilă refractară plastică și adaosuri combustibile (10—26% rumeguș de lemn, 12—28% lignit granulat sau 6—10% rumeguș de lemn plus 6—19% lignit granulat).

6. Proprietățile produselor termoizolante obținute

Porozarea substanței de legătură dintre granulele de zgură metalurgică a fost realizată prin arderea adaosurilor combustibile (rumeguș de lemn și lignit granulat).

O dată cu creșterea porozității masei de legătură a granulelor de zgură metalurgică poroasă crește simțitor proprietatea calorifugă a produselor rezultate, scade cu alte cuvinte conductibilitatea lor termică.

Pentru ca rezistența la compresiune și în general rezistențele mecanice ale produselor refractare termoizolante să fie suficient de mari, trebuie ca arderea lor să se facă la o temperatură nu prea scăzută.

Peste o anumită temperatură însă puterea lor calorifugă scade foarte mult, din cauza închiderii porilor.

S-a constatat că temperatura optimă de ardere a produselor refractare termoizolante din zguri metalurgice poroase este de 1160°C.

Temperatura de ardere a acestor produse nu trebuie să treacă în nici un caz de 1200°C, cînd are loc un început de înmuiere a produselor.

a. *Proprietățile produselor refractare termoizolante cu liant ceramic forsteritic*

Din cauza puterii liante reduse a pulberii fine de serpentină, conținutul de zgură metalurgică poroasă plus adaosuri combustibile nu a putut trece de 60%.

Tabloul nr. 2

Proprietăți	Ardere 1100°C		Ardere 1160°C		Ardere 1200°C	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Greutatea volumetrică g/cm³	0,724	1,241	0,740	1,272	0,779	1,298
Porozitatea aparentă %	35,8	71,1	34,6	68,3	33,3	66,1
Rezistența la compresiune după *uscare* kg/cm²	3,2	11,8	3,2	11,8	3,2	11,8
Rezistența la compresiune după *ardere* kg/cm²	2,4	5,8	4,2	7,9	4,7	8,7
Rezistența la șocuri termice (răcire cu apă) cicluri	0	1	0	3	0	2

Din tabloul nr. 2 se vede că rezistențele la compresiune după ardere sînt inadmisibil de mici și că rezistenețele la șocuri termice după încălzire la 900°C, sînt de asemenea cu totul inadmisibile.

S-a făcut și o singură încercare de a obține produse refractare termoizolante cu liant ceramic foresteritic de dimensiuni industriale, rezultatele fiind nesatisfăcătoare.

b. *Proprietățile produselor refractare termoizolante cu liant ceramic argilos*

Puterea liantă a argilei refractare plastice fiind relativ mare, conținutul de zgură metalurgică poroasă a putut crește pînă la 80%.

Tabloul nr. 3

Proprietăți	Ardere 1100°C		Ardere 1160°C		Ardere 1200°C	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Greutatea volumetrică g/cm³	0,589	0,893	0,622	0,921	0,707	1,115
Porozitatea aparentă %	32,8	78,8	32,4	76,3	28,1	70,8
Rezistența la compresiune după *uscare* kg/cm²	2,6	21,2	2,6	21,2	2,6	21,2
Rezistența la compresiune după *ardere* kg/cm²	5,7	52,7	10,9	68,4	14,1	80,2
Rezistența la șocuri termice (răcire cu apă) cicluri	4	peste 30	8	peste 30	9	peste 30

7. Conductibilitatea termică

Determinarea conductibilității termice s-a făcut la trei produse refractare termoizolante cu liant ceramic argilos, de dimensiuni industriale, pentru temperatura de 20°C, cu aparatul dr. Bock, construit în Germania de către firma ing. Karl Weiss din Greiz (Thüringen).

Aceste 3 produse termoizolante sînt produsele pe care le recomandăm ca fiind cele mai bune și deci adecvate introducerii în practica industrială la noi în țară.

Produsul A a fost obținut din 75% zgură metalurgică, cu 25% argilă refractară, fără adaosuri combustibile.

Produsul B a fost obținut din 60% zgură metalurgică, cu 20% argilă refractară și 20% lignit granulat.

Produsul C a fost obținut din 48% zgură metalurgică, cu 32% argilă refractară și 20% adaosuri combustibile (13% lignit și 7% rumeguș de lemn).

Valorile indicilor de conductibilitate termică a produselor *A*, *B* și *C*, arse la 1160°C, sînt media a trei valori determinate consecutiv. Ele sînt arătate în tabloul nr. 4.

Tabloul nr. 4

Produsul termoizolant	Indice de conductibilitate termică în kgcal/mh°C.
A	0,164
B	0,145
C	0,131

8. Constatări generale

Din cele 85 de amestecuri, studiate în această lucrare, numai 51 prezintă după uscare o rezistență la compresiune de cel puțin 8 kg/cm², necesară manipulărilor normale, în industrie în faza nearsă. Ele îndeplinesc condițiile din tabloul nr. 5.

Din aceste 51 amestecuri s-au ales trei dintre cele mai bune (în ce privește proprietățile arătate în tabloul nr. 3). S-au fasonat din ele cîte 10 cărămizi de dimensiuni normale (25 × 12,5 × 6,5 cm) și cîte 5 jumătăți de cărămidă (12,5 × 12,5 × 6,5 cm).

Produsul D a fost obținut dintr-un amestec de 42,5% zgură metalurgică, 42,5% serpentină, 10% granule de lignit și 5% rumeguș de lemn.

Proprietățile acestor 4 produse termoizolante după ardere la 1100, 1160 și 1200°C, sînt arătate în tabloul nr. 6. Din acest tablou reiese că prin ardere pînă la 1200°C nu se pot obține produse refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic forsteritic, iar peste această temperatură zgură metalurgică poroasă începe să-și piardă porozitatea și deci proprietățile ei calorifuge.

Tabloul nr. 5

Produsul refractar termoizolant cu liant ceramic	Procentul *minim* de liant	Procentul *maxim* de adaosuri combustibile	Adaosuri combustibile din care *maximum* rumeguș %
Forsteritic	40 serpentină	16	5
Argilos fără adaosuri combustibile	20 argilă	—	—
Argilos cu adaosuri combustibile :			
numai lignit	18 argilă	24 lignit	—
numai rumeguș	30 argilă	12 rumeguș	—
lignit și rumeguș	30 argilă	26	9

Tabloul nr. 6

Proprietăți	Produsul *A*			Produsul *B*			Produsul *C*			Produsul *D*		
	Ardere °C			Ardere °C			Ardere °C			Ardere °C		
	1 100	1 160	1 200	1 100	1 160	1 200	1 100	1 160	1 200	1 100	1 160	1 200
Greutatea volumetrică g/cm³	0,942	0,963	1,045	0,835	0,861	0,970	0,705	0,737	0,817	0,775	0,795	0,842
Porozitatea aparentă %	57,9	56,6	50,3	60,9	58,6	51,3	61,5	59,0	54,1	63,1	63,9	61,9
Rezistența la compresiune după ardere kg/cm²	42	61	70	37	57	61	29	51	58	3	6	7
Rezistența la compresiune după uscare kg/cm²	13	13	13	14	14	14	17	17	17	9	9	9
Rezistența la șocuri termice (răcire cu apă) cicluri	peste 30	peste 30	peste 30	peste 30	peste 30	peste 30	21	peste 30	peste 30	0	1	2
Indicele de conductibilitate termică kgcal/mh°C		0,164	—	—	0,145	—	—	0,131	—	—	—	—

Din tabloul nr. 6 mai reiese că dintre produsele refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic argilos (*A*, *B* și *C*) arse la temperatura optimă de 1160°C, produsul cel mai izolant este produsul *C*, urmat de produsul *B* și *A*.

Acestea sînt în consecință produsele pe care le recomandăm pentru o viitoare fabricație industrială.

9. Recomandări generale

Pentru a obține o pastă ceramică ușor de fasonat se recomandă a introduce o treime pînă la jumătatea cantității de argilă refractară plastică sub formă de șlicher, udînd cu acesta amestecul de zgură metalurgică și adaosuri combustibile (lignit și rumeguș de lemn).

Uscarea în tipare este bine să se facă mai întîi 24 de ore la aproximativ 50°C, iar apoi să se continue uscarea, în afară de tipare, timp de alte 48 de ore, ridicînd treptat temperatura pînă la 90°C.

Pentru a mări rezistențele mecanice ale produselor nearse, se recomandă a se adăuga pastei ceramice umede 1—2% leșie bisulfitică.

Produse refractare termoizolante din zguri metalurgice de formă absolut regulată nu se pot obține decît fabricînd mai întîi produse de dimensiuni mai mari, care să fie readuse ulterior la dimensiunile cerute prin șlefuire.

10. Concluzii

S-a găsit o nouă utilizare a zgurilor metalurgice poroase de cuptor înalt din R.P.R. prin obținerea de produse refractare termoizolante.

Nu s-au putut obține refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic forsteritic sau de dolomită stabilizată și nici refractare termoizolante din zguri metalurgice legate chimic (cu ajutorul cimenturilor), care să reziste deshidratării la temperaturi înalte.

Pentru introducerea în practica noastră industrială se recomandă trei produse refractare termoizolante din zguri metalurgice cu liant ceramic argilos :

Produsul A : 75% zgură metalurgică poroasă + 25% argilă refractară plastică, fără adaosuri combustibile.

Produsul B : 60% zgură metalurgică poroasă + 20% argilă refractară plastică + 20% lignit granulat.

Produsul C : 48% zgură metalurgică poroasă + 32% argilă refractară plastică + 13% lignit granulat + 7% rumeguș de lemn de brad.

Indicii lor de conductibilitate termică, la temperatura de 20°C sînt în ordine alfabetică : 0,164, 0,145 și 0,131 kgcal/mh°C.

Temperatura lor optimă de ardere este 1 160°C, iar limita de folosință 1250°C (mult mai ridicată decît limita de folosință a produselor similare pe bază de kieselgur).

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Эта работа привела к нахождению нового применения пористых доменных металлургических шлаков РНР, путем производства теплоизоляционных огнеупорных изделий.

Для внедрения в промышленную практику РНР было рекомендовано три вида теплоизоляционных огнеупорных изделий из металлургических

шлаков с глинистым связующим (огнеупорной глиной), с предельной температурой использования 1250° и с соответствующими показателями теплопроводности при температуре в 20° : 0,131 ; 0,145 и 1,164 ккал/м³/час/град.

PRODUITS RÉFRACTAIRES THERMO-ISOLANTS À BASE DE LAITIERS MÉTALLURGIQUES

(RÉSUMÉ)

Ce travail permet d'envisager une nouvelle utilisation pour les laitiers métallurgiques poreux des hauts fourneaux de la République Populaire Roumaine.

On recommande pour être introduits dans la pratique industrielle trois types de produits réfractaires thermo-isolants à base de laitiers métallurgiques et un liant argileux (argile réfractaire). Leur limite d'utilisation est de 1250°C et leurs indices de conductibilité thermique, à la température de 20°C, sont de 0,131, 0,145 et de 0,164 kg/cal/mh°C.

BIBLIOGRAFIE

1. P. P. Budnikov şi. V. V. Belovodsky, Ukrain. chem. zhur, 1932, t. 7, nr. 3, p. 103—12.
2. H. Weitzner, Stahl und Eisen, 1937, nr. 57, p. 697—702.
3. K. Kerpely, Metallboerse, 1928, nr. 18, p. 2021—22, 2077—78, 2302—4 şi 2469—70.
4. P. S. Mamîkin, *Ognioporntie izdielia*. Moscova, 1955, p. 399.
5. H. Wentrup, Stahl und Eisen, 1935, nr. 55, p. 590—91.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul I, nr. 2, 1956

METALURGIA ŞI ENERGIA ATOMICĂ

DE

ŞT. MANTEA

Stadiul de astăzi al ştiinţei nucleare este rezultatul unei jumătăţi de secol de cercetări laborioase, angajînd domenii din cele mai variate şi cu contribuţia strînsă a foarte numeroase ramuri de activitate industrială. Mai toate industriile au trebuit să-şi dezvolte sectoare speciale care să conlucreze cu industria atomică şi s-au creat chiar numeroase industrii specializate numai pentru fabricaţii privind energia nucleară. În acest sens este de remarcat că, fără a minimaliza rolul ştiinţelor generale în dezvoltarea energiei atomice, metalurgia a adus o contribuţie deosebită şi continuă a avea un rol de seamă în dezvoltarea ştiinţei nucleare, atît din punctul de vedere al preparării combustibilului nuclear şi creerii posibilităţilor viitoare de ieftinire a produselor (energie, izotopi, radiaţii), cît şi în a constitui un larg domeniu de aplicaţie pentru izotopii radioactivi.

Într-adevăr, materia primă de bază care alimentează reactoarele atomice o constituie metalele : uraniul, thoriul sau plutoniul. Pînă în 1941 uraniul era considerat ca un subprodus al industriei de radiu ; uraniul conţine mici cantităţi de radiu (1 g pentru 3 t) şi o dată cu extragerea lui rezultau şi cantităţi corespunzătoare de săruri de uraniu, care erau stocate (oxidul negru era folosit pentru unele scopuri metalurgice, iar sărurile verzi sau galbene în industria ceramică). Devenind materie primă pentru energia atomică, uraniul a căpătat o importanţă deosebită şi de unde pînă în 1941 fuseseră fabricate doar cîteva grame de metal sub formă de pulbere, de atunci s-a dezvoltat o metalurgie complet nouă şi s-au produs mii de tone din acest metal.

Începînd cu descoperirea zăcămintelor de minereuri radioactive şi pînă la extragerea metalelor în stare pură, au fost puse la punct metode bazate pe cele mai noi descoperiri ale ştiinţei, atît pentru prospectarea, extragerea şi concentrarea minereurilor, cît şi pentru tratamentul metalurgic, sau chimico-metalurgic al lor.

Minereurile de uraniu

Uraniul formează numeroase minerale în natură. Pînă acum au fost identificate mai mult de 150 de specii minerale diferite, dintre care însă valoare practică reprezintă numai oxizii, vanadaţii, silicaţii, fosfaţii şi

arseniații. Ele sînt cuprinse în zăcăminte specific uranifere cînd au, în general, un conținut mai ridicat de uraniu, sau pot proveni ca un subprodus al minelor de aur, nichel, plumb, cupru, sulf sau fosfați, în care conținutul de uraniu este foarte scăzut, valorificarea lui fiind strîns legată de aceea a elementului principal care formează zăcămîntul.

Minereurile exploatate pînă în prezent sînt, în general, minereuri mai bogate conținînd oxizi sub formă de pechblendă (U_3O_8) sau uraninit (UO_2), sau conținînd vanadați sub formă de carnotit ($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$).

Pechblenda este cel mai important dintre mineralele de uraniu. Are culoare neagră caracteristică, luciu unsuros, structură amorfă și poate conține 40—76% U.

Uraninitul, după starea de oxidare, poate conține de la 46—74% U. Culoarea lui variază de la cenușiu la galben-portocaliu, este însoțit de numeroase alte minerale rare (zircon, manazită, turmalină etc.) și conține adesea toriu, niobiu și tantal.

Carnotitul, poate conține 50—56% U. Se prezintă sub formă de cruste, mase pămîntoase sau impregnații de culoare galbenă. Alături de oxizi, reprezintă materia primă cea mai importantă pentru extragerea uraniului.

Pentru prospectarea și explorarea zăcămintelor de minereuri atomice, s-a făcut uz de proprietatea caracteristică a acestora — radioactivitatea — care poate fi detectată și pusă în evidență cu ajutorul unor instrumente foarte sensibile. Instrumentele de detectare pot fi purtate de prospector însuși, sau pot fi instalate într-o aeronavă care zboară la joasă altitudine.

Utilajul curent pentru prospecțiuni îl constituie contorul Geiger-Müller sau scintilatorul, care servesc pentru măsurarea radioactivității aflorimentelor și a eșantioanelor. Au fost elaborate numeroase metode care au dus la descoperirea de zăcăminte noi, dintre care cităm :

— Prospectarea din avioane care zboară la înălțime mică și cu viteză redusă, special amenajate cu aparate detectoare. Prospectarea din avion se face în strînsă cooperare cu geofizicienii și geologii, pe baza unei hărți geologice, sau în regiuni complet necunoscute pe bază de informații proprii ;

— Prospecțiunea terestră, făcută de persoane competente, echipate cu aparate detectoare simple cu cască, capabile de a produce semnale, în momentul cînd se găsesc în apropiere de materiale radioactive ;

— Supravegherea radioactivității aerului în funcție de direcția vînturilor și altor condiții locale. După stabilirea direcției, metoda aceasta este completată cu prospecțiuni terestre ;

— Metode radiohidrologice, prin cercetarea radioactivității izvoarelor ;

— Metode botanice, bazate pe variația conținutului de uraniu în plante ;

— Determinarea radioactivității gama în diferite sondaje, pentru mineralizațiile uranifere care nu apar la suprafață etc.

Tehnologia extragerii uraniului

Se poate spune că această ramură industrială a suferit modificări și perfecționări profunde, pe de o parte în sensul obținerii unui metal de puritate înaintată, iar pe de altă parte în folosirea minereurilor sărace, foarte răspîndite în unele țări. În general metodele de tratament se orientează de la caz la caz, după natura minereurilor și a conținutului lor de

uraniu. Tendința generală este de a concentra minereurile prin operații de preparare mecanică, în special prin flotație și apoi a le supune procesului de extragere.

Urmărindu-se extragerea unui metal de puritate foarte înaintată, obținerea uraniului se face prin metode complexe, ale căror reacții au loc atît în soluții (procese hidrometalurgice), cît și pe cale termică (procese pirometalurgice). Tehnologiile aplicate de uzinele de uraniu sînt foarte diferite, depinzînd de felul minereului, de numărul și natura elementelor însoțitoare (sînt minereuri care conțin peste 30 de alte elemente) precum și de conținutul de uraniu.

În linii cu totul generale, tratamentul constă în a supune minereurile sau concentratele unei solubilizări, cu scopul de a trece întreaga cantitate de uraniu în soluție, care apoi prin filtrare este separată de partea sterilă (gangă). O dată cu solubilizarea uraniului dizolvîndu-se în mare parte și elementele însoțitoare, soluția obținută este supusă unei purificări foarte avansată (de ordinul milionimilor de procent), iar în ultima fază a procesului, sarea de uraniu purificată este adusă sub forma unei combinații din care, prin reducere, se obține uraniul metalic.

Reactivii folosiți pentru solubilizarea materiei prime sînt acidul sulfuric, clorhidric sau azotic, și folosirea unuia sau altuia depinde de natura minereurilor tratate. După dizolvare, soluția limpezită prin decantare și filtrare este trecută la operația de purificare, al cărei principiu se bazează fie pe precipitarea uraniului sub formă de săruri, fie pe formarea unor combinații insolubile, ale elementelor străine aflate în soluție, cu îndepărtarea lor.

Realizarea practică se face după scheme de lucru variate, puse la punct pentru fiecare minereu și agent de solubilizare în parte. Nu putem intra aici în detaliile procesului tehnologic de extragere, dar vom spune cîteva cuvinte despre metodele noi folosite pentru purificarea soluțiilor și pentru obținerea uraniului în stare metalică, caracteristice tratării metalelor radioactive.

Astfel, o metodă nouă de extragere a uraniului din soluții și care rezolvă într-un mod foarte simplu problema manipulării unor volume mari de lichide, este metoda cu schimb de ioni. Soluțiile conținînd uraniu fiind trecute peste anumite rășini sintetice (analoge zeoliților și permutiților), acestea fixează ionii de uraniu, pe care-i cedează apoi în contact cu diferiți solvenți organici. Prin această metodă se realizează în același timp și o concentrare a soluțiilor în elementul util, de mii de ori sau chiar de sute de mii de ori.

După această purificare preliminară a sării de uraniu, se trece la purificarea înaintată a ei, prin metoda cu solvenți organici. Procedeul se bazează pe proprietatea azotatului de uranil de a se dizolva în anumiți solvenți organici nemiscibili cu apa, cum ar fi eterul, etilizobutilcetona, și în ultimul timp, cu foarte bune rezultate, tributilfosfatul. Soluția de uraniu și solventul organic sînt puși să circule în contra curent, în coloane speciale, construite din oțel inoxidabil. Lungimea coloanelor este astfel calculată încît, la ieșirea din coloană a solventului pe la unul din capete, el să fi extras întreaga cantitate de uraniu din soluția care părăsește coloana pe la celălalt capăt al ei.

Aducerea uraniului din nou în soluție apoasă se realizează folosind același sistem de contracurent al solventului, de data aceasta însă în contact cu apa distilată, căutînd să se realizeze un cît mai mare grad de

dispersie al fazelor în contact (solvent — apă distilată). Prin acest procedeu sarea de uraniu din solvent trece în apa distilată, iar impuritățile au fost reduse la proporții mai mici de o milionime de procent.

Pentru obținerea uraniului metalic au fost puse la punct diferite metode, dar aplicarea cea mai largă o are metoda prin reducerea tetraflorurii de uraniu în stare pură, cu ajutorul calciului metalic, în atmosferă de argon. Prepararea tetraflorurii este o operație destul de delicată și în linii mari constă în următoarele :

Sarea de uraniu în stare pură aflată în apa distilată, fie că este precipitată sub formă de peroxid (UO_4), fie că este cristalizată ca azotat, din care prin calcinări bine dozate, urmate de reduceri în hidrogen, se ajunge la obținerea bioxidului de uraniu (UO_2) ; în cuptoare speciale, bioxidul de uraniu în contact cu acid florhidric gazos este transformat în tetraflorură, care trece apoi la reducere.

Tratamentul uraniului iradiat

Metalul obținut prin reducere este turnat în bare, gata pentru folosire în pilele atomice. După un anumit timp de utilizare însă, în urma reacțiilor de dezagregare care s-au produs, uraniul s-a impurificat într-atît cu elemente noi încît folosirea lui mai departe devine imposibilă. Absorbția neutronilor de către impuritățile prezente a crescut foarte mult și deși mai există încă o parte însemnată de uraniu neconsumat, totuși reacțiile nucleare sînt încetinite sau chiar oprite.

Ajunse în acest stadiu, barele de uraniu trebuie înlocuite și metalurgia intervine din nou atît pentru purificarea uraniului iradiat, cît și pentru recuperarea elementelor — produselor de fiziune — ce s-au format în timpul dezintegrării.

Afară de metodele cu schimb de ioni și cu solvenți organici amintite anterior, s-au aplicat și metode de purificare pe cale pirometalurgică, care merită atenție. Citățm metoda prin volatilizare și zgurificare precum și metoda de absorbire a impurităților în metale topite.

În primul caz, menținînd uraniul topit la o temperatură suficient de înaltă, elemente ca Cs, Sr, B, I, Sn, Cd, Sb, Xe, Kr, sînt înlăturate prin volatilizare ; adaosurile de oxigen elimină prin oxidare toate elementele pămînturilor rare, iar adaosurile de carbon îndepărtează zirconiul și niobiul sub forma unor scoarțe conținînd carburi.

În cel de-al doilea caz, dacă uraniul topit este pus în contact cu argint topit, acesta absoarbe plutoniul, pămînturile rare și zirconiul. O serie de extracții cu argint pot duce la absorbirea cantitativă a plutoniului și a altor impurități, cu excepția molibdenului și a ruteniului, în timp ce uraniul rămîne impurificat doar cu 200—300 milionimi de procent de argint. Prelucrarea argintului folosit se face apoi pe cale hidrometalurgică, pentru recuperarea elementelor absorbite și pentru reutilizarea lui.

În stadiul actual al tehnologiei nucleare operațiile metalurgice joacă un rol esențial, deoarece costul combustibilului nuclear, de care depinde prețul energiei produse, se reduce aproape exclusiv la costul tratamentului său. Calculele arată că generalizarea folosirii energiei nucleare în locul combustibilului convențional de astăzi, va fi posibilă de îndată ce prețul combustibilului nuclear — respectiv costul tratamentului chimico-meta-

lurgic — se va reduce la jumătate din cel actual. Se întrevăd deja importante modificări și perfecționări atît în ce privește tipurile de reactoare folosite, cît și procedee mai simple de purificare a combustibilului nuclear, chiar fără solubilizarea elementelor combustibile, și în felul acesta reducerea simțitoare a prețului de cost.

Alte metale folosite în industria atomică

Atît pentru construcția reactorilor, cît și pentru asigurarea normalei lor funcționări, industria atomică utilizează încă numeroase alte metale, dintre care citãm :

a) Zirconiul, beriliul, aluminiul și magneziul, folosite ca materiale de construcție ;

b) Borul, cadmiul și hafniul, folosite ca moderatori ;

c) Mercurul, bismutul, sodiul, potasiul folosite ca lichide răcitoare ;

d) Plumbul, folosit ca material de protecție contra radiațiilor ;

e) Calciul, titanul, columbiul, cuprul, oțeluri speciale etc., folosite în cursul diferitelor procese, sau în compunerea instalațiilor.

Unele dintre aceste metale nu aveau pînă acum o folosire industrială întinsă, iar aplicarea lor în energia atomică a făcut să se dezvolte noi industrii, să fie puse la punct noi procedee de extragere sau să fie perfecționate cele existente.

Aplicațiile metalurgice ale energiei atomice

Cum am arătat la începutul expunerii noastre, metalurgia și tehnologia în general, reprezintă un vast cîmp de aplicații pentru energia atomică, sub formă de izotopi radioactivi sau radiații.

Utilizarea radioizotopilor se bazează pe faptul că, din punct de vedere chimic, ei se comportă întocmai ca elementele naturale stabile corespunzătoare, cu singura diferență că, radioizotopul permite să-i constatăm prezența într-un loc dat, prin radiațiile pe care le emite permanent, în timpul dezintegrării sale. Cu alte cuvinte, prin introducerea unui radioizotop într-un sistem pe care dorim să-l studiem, am *marcat* grupul de atomi respectivi, a căror deplasare putem apoi să o urmărim în decursul diferitelor fenomene care se pot produce, grație radiațiilor pe care le emite.

Izotopii radioactivi artificiali sau *atomii marcați* cum li se mai spune, sînt folosiți pe scară mare pentru determinarea funcțiilor termodinamice a reacțiilor metalurgice, pentru studiul cinetic al acestor reacții, pentru lămurirea mecanismului solidificării oțelului în lingotiere, pentru studiul incluziunilor nemetalice în oțel etc.

Cu ajutorul radioizotopilor s-a stabilit influența diferiților factori asupra mișcării materialelor care compun patul de fuziune și a gazelor în furnalele înalte, s-a determinat viteza de formare a zgurei și viteza de repartizare a elementelor de adaos în baia de metal topit a cuptoarelor Martin, s-a stabilit rolul pe care-l are căptușeala refractară a cuptorului asupra incluziunilor nemetalice ce se formează în oțel în timpul cînd stă în furnal și cele care se nasc în timpul turnării.

Măsura presiunii de vapori a componenților unei soluții, este o determinare directă a activității termodinamice a componenților în acea soluție.

Folosind încălzirea în vid cu ajutorul curenților de înaltă frecvență și introducerea unui izotop radioactiv artificial, s-a putut determina direct, măsurînd radioactivitatea metalului condensat la diferite temperaturi, presiunea de vapori a unui component oarecare și prin urmare activitatea sa chimică în topitura dată.

Rezultatele determinării presiunilor parțiale a vaporilor de fier și fosfor la 1540°, 1585° și 1620°C, au arătat că în fierul topit aproape tot fosforul se găsește sub formă de fosfură de fier și că sistemul fier-fosfor, în intervalul de concentrație studiat, este o soluție ideală.

Folosind izotopii radioactivi S^{35} și P^{32}, s-a reușit să se obțină o determinare mult mai precisă a echilibrului de repartizare a acestor elemente între metalul topit și zgură.

Atomii *marcați* au mai fost întrebuințați pentru studiul cinetic al defosforării și desulfurării oțelului și fontei. Mai ales în perioada de concentrații mici a elementelor sulf și fosfor, adică atunci cînd schimbările de conținut în aceste impurități sînt foarte lente și deci nu mai pot fi determinate cu exactitate prin metodele de analiză chimică obișnuită, folosirea izotopilor s-a dovedit a fi de neînlocuit. S-a stabilit astfel că factorul care limitează viteza procesului de desulfurare este difuziunea dificilă a sulfului prin stratele care stau liniștite în fază lichidă, iar viteza procesului de defosforare este proporțională cu mărimea suprafeței de contact metal-zgură și cu concentrația fosforului în metalul topit.

Numai folosind atomii *marcați* s-a putut studia mișcarea metalului topit pe vatra cuptorului, s-a putut determina viteza de topire a aliajelor feroase și viteza de repartizare a elementelor de adaos în baia de oțel topit.

În numeroase uzine s-a studiat absorbția sulfului din atmosfera cuptorului Martin în șarja metalică, la epoci diferite ale perioadei de topire. În acest scop izotopul radioactiv S^{35} a fost introdus în combustibil și la diferite epoci ale perioadei de topire au fost luate probe de metal, de zgură și de gaze, cărora li s-a determinat intensitatea radiațiilor radioactive. S-a stabilit astfel că în timpul topirii circa 10—20% din sulful conținut în faza gazoasă trece în metal, în timp ce în perioada de afînare numai 1—1,2% din sulful atmosferei cuptorului poate trece în metal.

S-a stabilit de asemenea că într-un cuptor Martin cu o capacitate de 350 tone, cobaltul radioactiv introdus pe vatra cuptorului în timpul perioadei de decarburare, se repartizează în mod uniform în tot volumul de metal într-un timp de 10—20 minute. Dacă introducem același izotop la marginea cuptorului, timpul necesar pentru a obține o repartizare uniformă într-un volum de 24,50 și 350 tone, în cuptorul Martin, este respectiv 10,45 și 55 minute.

Folosirea izotopilor radioactivi a permis studierea mecanismului de formare al zgurii în timpul topirii oțelului, precum și viteza de topire a fierului vechi în cuptorul Martin.

În scopul de a stabili momentul începerii acțiunii reciproce dintre minereul de fier și metal, s-a introdus în minereul folosit, un izotop radioactiv al fierului, sub formă de oxid, și minereul astfel pregătit a fost încărcat în cuptor la nivele diferite ale încărcăturii (minereu și calcar). Folosind ca ordine de încărcare minereu-calcar-minereu, acțiunea reciprocă a stratului superior de minereu și metalul lichid, începe la 20—30 minute după începutul topirii, iar aceea a stratului inferior de minereu abia după 1—1 1/2

ore, adică după îndepărtarea primei zguri. Cu alte cuvinte, minereul de fier introdus sub calcar, nu participă la procesul de defosforare.

Pentru a determina viteza de topire a fierului vechi, s-au introdus izotopi radioactivi de fier sau de cobalt, în fonta lichidă din cuptor și s-a măsurat variația radioactivității pe probe luate din timp în timp.

Posibilitatea de a obține oțeluri cu un minim de incluziuni nemetalice, depinde în mare măsură de cunoașterea acestor incluziuni. Este aproape imposibil de a stabili sursa incluziunilor de oxizi nemetalici în oțel prin metodele curente de analiză chimică sau metalografică. Folosirea izotopilor radioactivi permite să *marcăm* însă materialele cu care oțelul vine în contact în timpul procesului de producție și de a stabili în felul acesta, influența asupra contaminației oțelului de către fiecare sursă posibilă. Pentru determinarea gradului de contaminare la oțelul de rulmenți spre exemplu, s-a folosit Ca^{45} ca indicator, și s-a stabilit că circa 20% din impuritățile nemetalice provin din căptușeala cuptorului și că gradul de contaminare al oțelului depinde de materialul căptușelii. Înlocuind căptușeala cuptorului cu o alta de calitate superioară, cantitatea de impurități provenită din căptușeală a scăzut de 2—2,5 ori.

Izotopul radioactiv Ag^{110} a fost folosit pentru a stabili cauzele defectelor la tuburile uzinate : cavități și exfolieri. Pentru aceasta în timpul turnării oțelului a fost *marcată* crusta oxidată de la suprafața metalului după umplerea lingotierii. Controlul tuburilor și al părților uzinate a arătat că defectele proveneau din cutarea și pătrunderea crustei de oxid în metalul turnat și că modificînd regimul de dezoxidare al oțelului și îmbunătățind condițiile de turnare, defectele au fost suprimate.

În afară de stabilirea surselor de incluziuni nemetalice în oțeluri, izotopii radioactivi au adus un serviciu deosebit metalurgiștilor la studierea influenței diferiților factori asupra procesului de cristalizare a lingourilor.

Folosirea izotopilor radioactivi pentru determinarea limitei între fazele solide și lichide în timpul turnării continue a oțelului, a permis să se stabilească dependența între viteza de formare a lingoului și forma conului lichid a acestui lingou.

Indicatorii și regulatorii de nivel ai metalului lichid, puși la punct pe bază de radiografie radioactivă a recipientului conținînd metalul lichid, în unire cu folosirea izotopilor radioactivi descrisă mai sus, au făcut posibilă automatizarea completă a turnării continue, aducînd o îmbunătățire considerabilă a calității metalului obținut.

Pentru determinarea vitezei de cristalizare a oțelului calmat și necalmat în diferite condiții de răcire, se practică introducerea succesivă de adaosuri radioactive în oțelul lichid la diferite etape ale răcirii, urmărind cu ajutorul autoradiografierii prin contact determinarea limitei de separare dintre faze. În felul acesta s-au obținut date foarte interesante cu privire la viteza de deplasare a frontului de cristalizare, în diferite condiții de răcire. Compararea vitezei de solidificare determinată prin vechea metodă de turnare, cu aceea obținută prin metoda indicatorilor radioactivi a arătat că prin vechea metodă nu se aprecia viteza de creștere a dendritelor, ci viteza la sfîrșitul solidificării, căci în timpul răsturnării lingotierii, partea în dublă fază era vărsată.

Menționăm că numeroasele lucrări consacrate studiului cristalizării oțelului, au fost făcute pe lingouri industriale de greutăți ajungînd pînă la 10 tone.

Studiul mișcării materialelor care formează zgura și a gazelor în interiorul furnalelor înalte, este direct legat de căutarea mijloacelor pentru ridicarea producției acestora. Pentru studiul vitezei de mișcare a gazelor s-a folosit gazul radioactiv radon, care a fost introdus prin gurile de vînt și a cărui viteză de deplasare a fost determinată prin constatarea prezenței lui la diferite nivele ale zidăriei.

Astfel, într-un furnal înalt cu un volum de 1145 m^3 viteza de mișcare a gazului este de 22—24 m/s.

În numeroase uzini metalurgice din U.R.S.S. indicatorii radioactivi sînt întrebuințați pentru controlul uzurei căptușelii furnalelor înalte. Indicatorii radioactivi sînt așezați în diferite puncte în grosimea zidăriei refractare, iar uzura unui strat determinat din căptușeală este apreciată fie prin apariția radioactivității în fonta topită, fie prin micșorarea intensității radioactive în punctul dat, măsurată din exteriorul furnalului înalt.

Folosirea izotopilor radioactivi s-a extins și la studiul uzurei pieselor de mașini și a sculelor așchietoare, permițînd urmărirea simultană a uzurei mai multor piese chiar în timpul exploatării, fără oprirea motorului și demontarea mașinii.

Principiul metodei de control constă în *activarea*, printr-un procedeu adecvat, a pieselor supuse la uzură și apoi determinarea cu ajutorul aparatelor detectoare, a intensității radiațiilor în circuitul de ungere. Procedeul de activare aplicat depinde de natura pieselor supuse uzurii și constă fie dintr-o depunere electrolitică urmată de o recoacere difuzantă, fie cu ajutorul incluziunilor radioactive, fie iradiind piesele cu ajutorul unei surse de neutroni, sau introducînd în metalul piesei în cursul topirii, izotopi radioactivi de cobalt, tungsten, zinc, fier, argint, indiu, antimoniu, sulf, staniu etc. Cercetările au fost făcute pe piese de motoare de avioane, de automobile și de tractoare (segmenți de piston, lagăre, angrenaje), piese pentru grupuri hidraulice etc., iar măsurarea radioactivității pieselor a fost efectuată cu ajutorul comptoarelor Geiger așezate în circuitul de ungere sau lîngă conductele de ulei.

Cercetările acestea au demonstrat că rolul decisiv în uzura pieselor la motoarele cu combustie internă, este datorit conținutului de pulberi a aerului aspirat de către motor și a gradului de dispersie a acestor pulberi.

Pentru studiul uzurii palierelor de motoare, s-a activat palierul cu indiu, argint sau antimoniu, iar produsele uzurii au fost prinse pe un filtru special care înconjoară un comptor Geiger.

Numeroase studii asupra uzurii au dus la clasarea uleiurilor după influența pe care o exercită asupra uzurii pieselor. Încercările au fost făcute la diverse temperaturi, cu uleiuri diferite, cu adaose diferite și în ambianță gazoasă anumită (agresivă, neagresivă etc.).

Studiul asupra uzurii sculelor așchietoare a permis determinarea influenței avansului sculei, vitezei de tăiere și duratei de lucru pentru diferite mărci de aliaje, raportate la suprafața uzinată, redusă apoi la unitatea de măsură.

Izotopii radioactivi au fost utilizați și la studiul naturii și proprietăților fizice ale metalelor. Au fost puse la punct metode precise pentru determinarea coeficienților de difuziune ale metalelor și aliajelor în stare solidă, pentru determinarea activității, presiunii de vapori a componenților și a energiei de sublimare în aliaje.

Metodele radiografice sînt folosite pe scară mare pentru determinarea stării de repartiție a diferitelor elemente în metalele cu bază de fier sau de cupru, corespunzătoare la diverse moduri de tratament. Aceste metode au arătat că la călirea oțelului încălzit în cuptor, se produce o egalizare completă a repartiției carbonului în tot volumul de metal, pe cînd la călirea prin înaltă frecvență cu o viteză de încălzire de 30°/s de-a lungul intervalului de transformare, chiar dacă pornim de la 1300°, nu se produce aceeași egalizare a carbonului.

Tot aplicarea metodelor radiografice a furnizat date interesante cu privire la modul de repartizare al Mo, P, C, S și Cr, într-un oțel special cu Cr,Ni, Mo ; elementele acestea se concentrează mai ales la limitele cristalelor, iar către centrul lingoului concentrația este și mai mare. Deasemenea s-a arătat că în nichelul turnat, tungstenul și fierul se concentrează mai ales în axele dendritelor, în timp ce Mo, Zr, Cs, S și Sn, către limitele cristalelor.

O altă aplicație a izotopilor radioactivi este la studiul defectelor pieselor turnate, sudurilor etc.

În acest scop sînt folosiți mai ales izotopii care dau radiații penetrante gama și anume cobalt 60, iridiu 192 și cesiu 137. Folosirea lor în acest scop este foarte comodă, aparatura ocupă un spațiu foarte restrîns și pot fi utilizați la cercetarea oricăror regiuni greu accesibile.

★

Am găsit necesar să fac o succintă enumerare a principalelor aplicații ale energiei atomice și a perspectivelor ei de utilizare în viitor. La conferința de la Geneva pentru folosirea energiei atomice în scopuri pașnice, au fost accentuate toate aceste aspecte și comunicările, expozițiile și filmele documentare prezentate au arătat și demonstrat progresele realizate în domeniul energiei atomice de către diferitele națiuni ale lumii. Cu această ocazie am putut vedea realizările deosebit de importante ale Uniunii Sovietice, realizări care, prin materialul expus, prin inventivitatea inginerilor, tehnicienilor și oamenilor de știință sovietici în toate domeniile, se situează la cel mai înalt nivel științific și tehnic.

Industria atomică se dezvoltă într-un ritm vertiginos și ca cetățeni ai acestui secol trebuie să cunoaștem, măcar aproximativ, întinderea și foloasele acestui nou domeniu. O confirmare decisivă a importanței pe care o prezintă energia atomică pentru dezvoltarea viitoare a omenirii este dată de preocupările sovietice actuale. Astfel, proiectul de directive al celui de-al XX-lea Congres al P.C.U.S., a subliniat aceasta prin puterea centralelor atomo-electrice, care vor fi puse în funcțiune în cel de-al VI-lea plan cincinal, prin extinderea folosirii energiei atomice la transporturile marine, aeriene și terestre și prin intensificarea, fără precedent, a cercetărilor în domeniul atomic.

Pentru țara noastră energia atomică prezintă un aspect deosebit de important, dat fiind faptul că dispunem de minereuri radioactive. După cum s-a arătat în raportul prezentat celui de-al II-lea Congres al P.M.R., minereurile de uraniu reprezintă o bogăție uriașe pentru țara noastră. Punerea în valoare a acestor rezerve va duce sigur la ușurarea muncii din uzine sau de pe ogoare, la ameliorarea sau suprimarea bolilor, și va contribui îndeosebi la ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii din țara noastră.

МЕТАЛЛУРГИЯ И АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Указывается на роль металлургии в развитии ядерных исследований и излагаются в общих чертах главнейшие современные методы, применяемые как для обследования месторождений радиоактивных руд, так и для добычи урана и тория ядерной чистоты, а также и метод обработки облученного урана, с целью выделить продукты расщепления. Следует затем перечисление прочих методов, используемых в атомной промышленности в различных целях.

Во второй части работы рассматривается применение атомной энергии в металлургии и технологии. Отличается значение радиоактивных изотопов и цитируется ряд практических применений с достигнутыми результатами.

LA MÉTALLURGIE ET L'ÉNERGIE ATOMIQUE

(RÉSUMÉ)

On montre le rôle de la métallurgie dans le développement des recherches nucléaires et on expose, schématiquement, les principales nouvelles méthodes utilisées, tant pour la prospection des gisements de minerais radio-actifs, que pour l'extraction de l'uranium et du thorium de pureté nucléaire, ainsi que le traitement de l'uranium irradié pour la séparation des produits de fission. Suit une énumération des autres métaux utilisés dans l'industrie atomique dans divers buts.

Dans la seconde partie de l'étude, on analyse les applications de l'énergie atomique en métallurgie et technologie. On montre l'importance des isotopes radio-actifs et on cite une série d'applications pratiques ainsi que les résultats obtenus.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Dokladî sovețkoi delegații na mejdunarodnoi konferenții po mirnomu ispolzovaniu atomnoi. energhii.* Isledovania v oblosti gheologhii, himii i metalurghii. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscova, 1955.
2. *** *Exposition scientifique et technique U.R.S.S. Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques.* Geneva, 1955.
3. C. F. Davidson et. S. H. U. Bowie, *Méthodes de prospection à la recherche de l'uranium et du thorium.* P/764*).
4. P. C. Aebersold, *L'importance des isotopes pour la technologie et l'industrie.* P/308*).
5. G. G. Marvin, *Récupération de l'uranium de ses minerais.* P/519*).
6. B. Goldschmidt e P. Vertes, *La préparation de l'uranium métal pur.* P/341*).
7. H. M. Feder, *Traitement pyrométallurgique des matières nucléaires.* P/544*).

*) Notația aceasta reprezintă numărul sub care a fost înregistrată comunicarea la conferința internațională asupra folosirii energiei atomice în scopuri pașnice.

K. P. BUNIN, I. N. TARAN, A. V. CERNOVOL, *Ciugun s sarovidnim grafitom* (Fonta cu grafit nodular). Izd. Akad. Nauk Ukranskoi SSR, Kiev, 1955, 100 pag.

Fonta cu grafit nodular, datorită proprietăţilor mecanice ridicate, a unor bune proprietăţi de turnare, a preţului de cost nu prea ridicat şi a posibilităţii de a o obţine prin topirea obişnuită în cubilou, poate fi considerată ca un nou material de construcţie, cu care într-o serie întreagă de cazuri se pot înlocui cu un mare efect tehnico-economic, piese fabricate în mod obişnuit din oţel (turnat, forjat sau laminat), din fontă maleabilă, sau din bronzuri şi alte metale neferoase. Turnarea de piese din fontă cu grafit nodular, duce la o micşorare considerabilă a greutăţii lor, pe seama ridicării rezistenţei, ceea ce reprezintă o însemnătate mare pentru dezvoltarea în viitor a industriei de construcţii de maşini.

În ultimul timp, se observă o creştere din ce în ce mai mare a reperelor turnate din fontă cu grafit nodular în diferitele sectoare ale industriei : în industria de motoare Diesel, de compresoare, vase navale, tractoare şi automobile etc. Astfel, de exemplu, arborii cotiţi turnaţi din fontă cu grafit nodular au o durată de serviciu de 1,5 ori mai mare decît cei fabricaţi din oţel forjat, cilindrii de laminor din fontă cu grafit nodular, de 2—3 ori mai mare, decît cei fabricaţi din fontă cenuşie cu coajă dură, iar lingotierele de 2—2,5 ori mai mare decît cele din fontă obişnuită cenuşie.

Fonta cu grafit nodular se foloseşte cu succes într-o serie de cazuri în calitate de material rezistent la temperaturi înalte şi la coroziune. Mari perspective se deschid în faţa fontei cu grafit nodular aliate (din clasa austenitică).

Cu toate aceste avantaje, fonta cu grafit nodular încă nu a primit răspîndirea cuvenită în turnătorii, atît la noi cît şi în străinătate. Aceasta se explică prin faptul că unele probleme legate de obţinerea acestei fonte şi de turnarea pieselor din ea au rămas încă nelămurite. Din aceste probleme fac parte : metoda de introducere a magneziului în fonta lichidă (corespunzătoare condiţiilor practice din uzine), care să asigure obţinerea unor rezultate constante ; compoziţia chimică şi în particular influenţa elementelor de aliere asupra structurii, proprietăţilor mecanice, fizice etc. ale acestei fonte ; mecanismul formării structurii şi fondul fenomenelor care au loc prin modificare ; căutarea altor adaosuri, în afară de magneziu, care să ducă la formarea grafitului nodular ; studiul multilateral al proprietăţilor mecanice, fizice şi de turnare ale acestei fonte ; studiul comportării ei în condiţii de exploatare a pieselor turnate ; îmbunătăţirea tehnologiei de turnare a pieselor de calitate din această fontă ; elaborarea unui regim raţional şi economic de tratament termic etc.

În afară de aceasta lipsesc date sistematizate, care să analizeze în mod ştiinţific materialul experimental şi teoretic acumulat pînă acum din domeniul fontelor cu grafit nodular.

Iată de ce monografia *Fonta cu grafit nodular* (în volum de 6 coli editoriale) a lui K. P. Bunin şi a colaboratorilor săi este bine venită, dat fiind că vine să umple acest gol.

De la început trebuie spus însă că deşi titlul este general, indicînd de la prima vedere multilateralitatea problemelor tratate în domeniul acestei fonte, monografia recenzată îşi propune drept scop numai tratarea problemelor metalografice, teoretice ale acestei fonte, care — după cum just arată autorii — a rămas cu mult în urmă faţă de practica producerii fontei cu grafit nodular. Cartea tratează cele mai controversate probleme ale metalografiei fontei în general şi a fontei cu grafit nodular, în special : procesul de cristalizare şi mecanismul de formare a grafitului. Aspectul microscopic al procesului de cristalizare a fontei cu grafit nodular s-a tratat comparativ cu cel de la fonta cenuşie. Mecanismul formării nodulelor de grafit s-a studiat pe baza teoriei fazice moleculare-cinetice a transformărilor. În alcătuirea monografiei, autorii s-au condus în special după lucrările lui A. A. Bocivar, V. I Danilov, G. V. Kurdiumov şi I. I. Frenkel.

Avînd în vedere conţinutul monografiei, noi considerăm că titlul nu corespunde întocmai şi că mai degrabă monografia s-ar fi putut intitula : *Cristalizarea fontei cu grafit nodular*, sau ceva apropiat de aceasta.

Monografia recenzată reprezintă chintesenţa unui material teoretic şi experimental bogat, acumulat de şcoala metalurgiştilor fizici din Dnepropetrovsk, condusă de K. P. Bunin.

Se ştie că de procesul de cristalizare şi în special de cel de grafitizare al fontei depind în mare măsură proprietăţile de turnare, mecanice şi de exploatare ale pieselor turnate. Astfel, de gradul de grafitizare din fonte depinde direct o serie de proprietăţi ale acesteia : fluiditatea, contracţia volumetrică (volumul de retasuri) şi cea liniară, mărimea tensiunilor interne şi deci tendinţa de fomare a crăpăturilor şi fisurilor la cald şi la rece etc., cu alte cuvinte mai toate acele proprietăţi de care depinde posibilitatea obţinerii unor piese turnate sănătoase. În afară de aceasta, de gradul de grafitizare din fonte depind şi proprietăţile mecanice şi de exploatare ale pieselor turnate. Din acest motiv, cunoaşterea şi stăpînirea ştiinţifică a procesului de grafitizare din piesele turnate din fontă prezintă o importanţă foarte mare pentru practicieni. Aceasta cu atît mai mult în cazul fontei cu grafit nodular, care are o serie de particularităţi (volum mare de retasuri, dilatare iniţială, tensiuni interne mari etc.) prin care se deosebeşte esenţial de fonta cenuşie.

Prezenta monografie tratează probleme foarte importante nu numai din punct de vedere teoretic, al studiului naturii fontei, dar mai ales din punct de vedere practic.

Monografia *Fonta cu grafit nodular* cuprinde două părţi. În prima parte sînt expuse rezultatele cercetării microscopice a procesului de cristalizare a fontei şi de asemenea a formei şi structurii grafitului. În partea a doua se discută rezultatele experimentale obtinute şi se tratează mecanismul formării şi creşterii grafitului.

1. **Formarea grafitului nodular.** La început se examinează cristalizarea fontei cenuşii hipoeutectice : formarea şi creşterea dendritelor de austenită, cristalizarea eutectică cu formarea grafitului lamelar. Se analizează amănunţit diferitele feluri de *colonii eutectice.*

Grafitul lamelar, în diferitele forme posibile ale lui, se formează direct din faza lichidă, în timpul transformării eutectice. La începutul transformării eutectice are loc o cristalizare separată a austenitei eutectice şi a grafitului, însă îndată după aceasta, la suprafaţa incluziunilor de grafit se formează austenita (în urma concreşterii dendritelor de austenită primară sau a formării independente pe suprafaţa acestor incluziuni). În timpul procesului de transformare eutectică, austenita acoperă din ce în ce mai mult incluziunile de grafit, iar pînă la sfîrşit numai vîrfurile lamelelor de grafit vin în contact direct cu topitura. Îngroşarea grafitului are loc prin difuzia carbonului prin austenită.

Mai departe se tratează cristalizarea fontei hipoeutectice cu grafit nodular. După K. P. Bunin şi colaboratorii săi, grafitul nodular se formează şi creşte în timpul transformării eutectice. Numărul centrelor de grafitizare este de cîteva sute de ori mai mare, decît la fonta cenuşie. Transformarea eutectică începe la un oarecare grad de subrăcire. Diferenţa esenţială dintre procesul de grafitizare la fonta cenuşie şi la cea cu grafit nodular constă în aceea că în timpul etapei iniţiale de formare, incluziunile de grafit în fonta tratată cu magneziu au o formă compactă, echiaxială, care îndată după începerea creşterii lor, sînt învelite din toate părţile de austenită pierzînd prin aceasta contactul cu topitura. În continuare, creşterea are loc pe seama carbonului din topitură, care pătrunde prin stratul înconjurător de austenită. Din acest motiv agregatele austenito-grafitice din această fontă cresc de 5—10 ori mai încet, decît cele din fonta cu grafit lamelar de aceeaşi compoziţie chimică. Agregatele eutectice austenito-grafitice formate în topitură în imediata apropiere a dendritelor de austenită conţin de obicei o singură nodulă de grafit. În celelalte cazuri aceste agregate conţin mai multe nodule. Nodulele de grafit învecinate în timpul creşterii lor pot să se unească dînd naştere la nişte lanţuri formate din două sau mai multe nodule. În acelaşi fel are loc formarea agregatelor eutectice austenito-grafitice şi în fontele cu grafit nodular eutectice şi hipereutectice.

Aşadar, după K. P. Bunin şi colaboratorii săi, grafitizarea în fonta cu grafit nodular are loc în timpul transformării eutectice, izvorul de carbon fiind topitura. Sub temperaturile eutectice, grafitizarea este neînsemnată.

În legătură cu aceasta menţionăm următoarele. Autorii monografiei recenzate au studiat procesul de grafitizare folosind metoda călirii, analizei termice şi metalografice. Analiza termică şi metalografică sînt însă cu totul insuficiente pentru clarificarea procesului de grafitizare, întrucît pe baza structurilor obţinute, procesului de grafitizare i se pot da explicaţii diferite. În afară de aceasta, călirea nu fixează precis structura la momentul dat, ci doar măreşte viteza de răcire de la temperatura dată. Ca exemplu se poate da următorul fapt : însăşi călirea picăturilor de fontă lichidă cu grafit nodular hipoeutectică, direct din oala de turnare de la temperaturi de 1300—1400°C, fixează în structură nodule foarte mici de grafit înconjurate sau nu de austenită (fig. 1). Este de la sine înţeles că aceste nodule n-au putut să se formeze la temperatura de călire şi că ele sînt produsul transformării eutectice, care a avut loc în timpul călirii. De aici reiese că mai ales la studierea procesului de grafitizare călirea nu este o metodă eficientă. Trebuie adăugat că nu întîmplător studiile îndelungate, de mai multe decenii, ale procesului de grafitizare, bazate pe călire nu au dat nici pînă azi rezultate definitive, „sigure" cum pretind autorii monografiei.

Folosirea călirii la studiul procesului de grafitizare din fonta cu grafit nodular prezintă însă şi alte neajunsuri. Se ştie că această fontă are o tendinţă foarte accentuată spre solidificarea cu structură albă. Din acest motiv este aproape cu neputinţă folosirea probelor de călire cu secţiune sau greutate mică, turnate chiar şi în forme uscate, deoarece la aceste viteze de răcire se obţine o structură ledeburitică. Practica arată că probele din fonte hipoeutectice tratate cu magneziu (cu suma C + Si = 5,4 — 6,2%) conţin o mare cantitate de ledeburită, ceea ce nu se observă la fontele cenuşii de aceeaşi compoziţie chimică, turnate în aceleaşi condiţii. De aceea pentru obţinerea unei structuri în care să lipsească ledeburita, este necesar să se mărească secţiunea probei (şi greutatea ei) sau să se micşoreze într-un alt mod viteza de răcire.

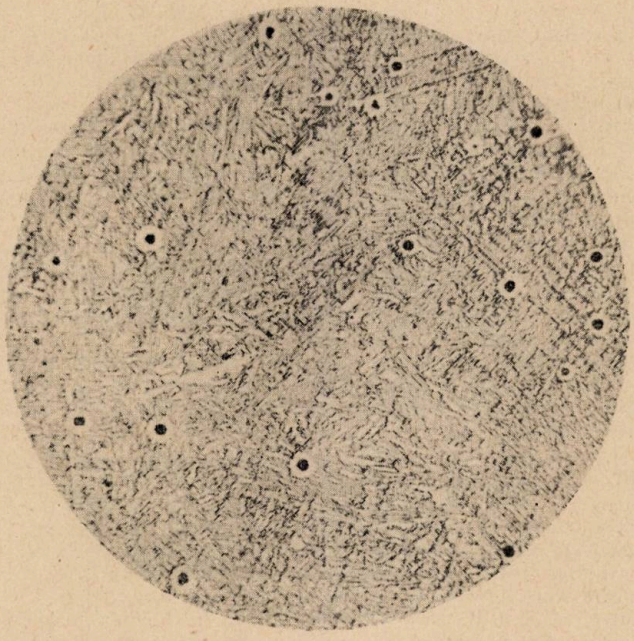


Fig. 1. — Structura fontei cu grafit nodular
(3.12% C; 2,96% Si; 0.67% Mn; 0,09% P; 0,008% S şi 0,07% Mg) călită de la temperatura de 1340°C×100, fără atac.

K. P. Bunin şi colaboratorii săi nu arată de fel în monografia recenzată metodica folosită la călire. Din altă lucrare [1] reiese însă că ei au folosit probe de ∅ 20 mm răcite împreună cu cuptorul, călirea făcîndu-se la diferite etape ale solidificării. Prin aceasta nu s-a observat în structură cementita şi de aici s-a tras concluzia că grafitizarea are loc în timpul solidificării, fără să intervină vreun proces de descompunere al cementitei. La răcirea cu viteze aşa de mici solidificarea are loc în condiţii apropiate de cele de echilibru şi chiar în aceste condiţii încă nu este cunoscut faptul dacă grafitul se formează direct din faza lichidă sau se separă mai întîi cementita care se descompune imediat. Din acest motiv concluzia lui K. P. Bunin este adevărată numai pentru cazul concret al solidificării probelor arătate, răcite încet împreună cu cuptorul şi nu poate fi folosită şi pentru cazurile practice cînd piesele sînt turnate în forme de nisip, care în cele mai multe cazuri sînt crude, unde viteza de răcire este cu mult mai mare. Astfel, la turnarea în forme uscate a probelor cu secţiunea de 25 × 30 mm şi lungimea de 300 mm, viteza de răcira medie în timpul transformării eutectice este de 150—170°/min, în timp ce aceleaşi cantităţi de metal răcite în cuptorul cu silită (Siemens-Plania) au pentru acelaşi interval de temperaturi viteze de răcire variind între 14 şi 20°/min. La turnarea probelor în forme crude, această diferenţă dintre vitezele de răcire va fi şi mai mare. În aceste condiţii de răcire — de altfel cele mai frecvente în practică — şi procesul de grafitizare va avea loc în alt fel.

În monografia recenzată nu sînt arătate datele obţinute prin analiza termică (curbe de răcire, puncte critice etc.). Din aceste motiv este cu neputinţă să se facă o legătură între structurile obţinute prin călire şi temperaturile de călire şi în consecinţă, nu se poate şti dacă procesul de cristalizare în general şi cel de grafitizare în special, este tocmai cel descris de către Bunin.

La explicarea procesului de grafitizare autorii monografiei recenzate nu ţin cont de proprietăţile de turnare ale fontei cu grafit nodular şi mai ales de schimbările de volum care au loc în timpul solidificării şi răcirii pieselor şi care sînt strîns legate de procesul de grafitizare. Or tocmai studierea şi explicarea acestor proprietăţi (alături de călire, analiza termică şi structurală) poate să contribuie într-o măsură mai mare la lămurirea procesului de grafitizare în fonta cu grafit nodular.

Teoria lui K. P. Bunin asupra grafitizării fontei cu grafit nodular nu poate să explice volumul considerabil de retasuri, care este de 2—3 ori mai mare decît la fonta cenuşie. Se ştie că volumul de retasuri va fi cu atît mai mic, cu cît gradul de grafitizare este mai mare în timpul solidificării fontei. Dacă în fonta cu grafit nodular grafitizarea ar avea loc în timpul solidificării ca la fonta cenuşie, de ce există atunci o diferenţă atît de mare între volumul de retasuri din aceste două feluri de fonte? Din cauza volumului mare de retasuri, la turnarea pieselor din această fontă se folosesc maselote, răsuflătoare, cu alte cuvinte sisteme de alimentare aproape identice ca la oţel, unde grafitizarea nu are loc, sau ca la fonta maleabilă unde gradul de grafitizare în timpul solidificării lipseşte, sau este foarte redus.

Faptul că în cazul solidificării fontelor cu grafit nodular grafitul creşte fără a avea contact cu topitura, înconjurat fiind de austenită, nu poate să micşoreze contracţia volumetrică. Calcule simple arată că indiferent dacă grafitul creşte în contact sau nu cu topitura la solidificarea fontei, practic volumul de retasuri nu se schimbă, întrucît cea mai mare importanţă o are cantitatea de grafit separată în acest interval de temperatură.

Teoria lui K. P. Bunin nu explică de asemenea mărimea considerabilă a dilatării iniţiale din fonta cu grafit nodular, care este de 4—10 ori mai mare decît la fonta cenuşie. Or se ştie că numai grafitizarea în stare solidă, la temperaturi inferioare celor eutectice poate să determine o dilatare iniţială (înainte de contracţie) atît de însemnată, după cum şi la maleabilizare se măreşte volumul pieselor.

Cu ajutorul teoriei arătate, nu se pot explica nici formarea retasurilor de suprafaţă (supturilor) la piesele turnate, influenţa fosforului asupra contracţiei liniare [2], tensiunile interne mari, care se formează la piesele turnate din fontă cu grafit nodular, ce depăşesc de 2—3 ori pe cele de la fontele cenuşii.

Considerînd aceste particularităţi ale fontei cu grafit nodular, studiul experimental arată [3], [4], [5] şi [6], că în această fontă procesul de grafitizare are loc într-un chip diferit faţă de cel din fontele cenuşii. În timp ce în fontele cenuşii obişnuite, grafitizarea are loc în cea mai mare parte în timpul transformării eutectice, în cele cu grafit nodular (hipo- şi hipereutectice), o mare parte din grafit se separă în stare solidă a fontei, la temperaturi inferioare celor eutectice. Probabil, că prin tratarea fontei cu magneziu datorită subrăcirii mari, are loc o frînare a procesului de grafitizare în stare lichidă (în intervalul eutectic de temperatură), iar la temperaturi inferioare celor eutectice, datorită unui conţinut ridicat de siliciu, cementita se descompune, cu alte cuvinte parcă ar avea loc un proces de automaleabilizare a fontei.

Menţionăm că posibilitatea grafitizării în urma descompunerii cementitei după solidificarea fontei tratată cu magneziu, este arătată de aproape toţi partizanii formării grafitului nodular direct din starea lichidă [7], [8] şi [9].

Aşadar, teoria asupra formării grafitului nodular în fontele tratate cu magneziu, expusă în monografia recenzată este în contradicţie cu multe fapte experimentale şi, deci, nu poate fi acceptată ca fiind cea mai apropiată de realitate.

2. **Forma şi structura grafitului nodular.** În continuare, în monografie este tratată problema formei şi structurii grafitului nodular. K. P. Bunin şi colaboratorii săi consideră că forma grafitului în fonta tratată cu magneziu nu este sferică ci poliedrică (cubică, octaedrică, dodecaedrică etc.) şi din această cauză secţiunea nodulelor de grafit în planul probei metalografice nu este rotundă, ci poligonală (poligoane neregulate cu 5—8 laturi). Aceasta are loc datorită faptului, că forma grafitului depinde în mai mică măsură de natura grafitului însăşi şi în mai mare măsură de structura austenitei, sau mai bine zis de acele volume libere, formate prin autodifuzia atomilor de fier, care sînt ulterior umplute cu carbon.

Cercetarea structurii grafitului nodular făcută prin şlefuirea consecutivă a probelor metalografice (grosimea stratului îndepărtat fiind de 2—3 microni), arată că nodulele de grafit reprezintă un agregat policristalin, constînd din multe cristalite aşezate radial, care pornesc din centrul nodulelor. Pinacoizii bazali ai cristalelor de grafit sînt perpendiculari pe raza dusă din centrul nodulului, de-a lungul axei cristalitelor. Cu ajutorul acestei structuri policristaline radiale se pot explica multe aspecte ale grafitului nodular întîlnite la cercetarea microscopică a sa : aspectul radial şi neradial al structurii, existenţa petelor albe din mijlocul secţiunilor nodulelor etc. Structura grafitului nodular (aspectul radial şi neradial, prezenţa petelor albe) este determinată de poziţia secţiunii de şlefuire a nodulului faţă de centrul său. Secţiunile care trec prin centrul nodulului au o structură radială şi nu prezintă pete albe. Secţiunile care trec mai sus sau mai jos de

centru, au o structură cu atît mai puţin radială (cu pete albe în mijloc), cu cît ne îndepărtăm de centru. Petele albe sînt deci un efect optic.

După cum se vede, rezultatele bogatului material experimental obţinut de autorii monografiei asupra structurii grafitului nodular, pot fi comparate cu rezultatele anterior obţinute de o serie de cercetători [10], [11], [12] şi [13].

În legătură cu forma grafitului nodular, trebuie arătat că cercetări amănunţite cu microscopul obişnuit sau electronic ale grafitului nodular (separat prin metoda electrolitică sau în mod mecanic) nu confirmă cele spuse de B u n i n, cum că forma grafitului este poligonală [10] şi [11]. Acelaşi lucru îl arată şi cercetările cu ajutorul microscopului binocular stereoscopic asupra rupturii fontei cu grafit nodular şi de asemenea asupra suprafeţii probelor de fontă după dizolvarea lor electrolitică. În acest caz, se observă destul de bine nodulele rotunde de grafit, care încă nu s-au separat de masa metalică de bază [14].

Nu este confirmată de practică nici afirmaţia că petele albe pot să ocupe o suprafaţă din secţiunea nodulului de grafit, care poate să meargă şi pînă la 90 %. Aceasta nu poate să corespundă realităţii deoarece petele albe sînt determinate de acele cristalite de grafit, care sînt secţionate transversal şi ai căror pinacoizi bazali sînt paraleli cu secţiunea de şlefuire. În acest caz, suprafaţa de secţionare este netedă şi reflectă bine lumina, ceea ce determină şi formarea petelor albe. Pentru ca pata albă să ocupe 90 % din secţiunea nodulului de grafit ar fi însemnat ca însuşi cristalitul secţionat să aibă dimensiunile unei seminodule, ceea ce este lesne de înţeles că nu poate să aibă loc.

Este de asemenea neclar cum s-a putut stabili că fiecare cristalit de grafit reprezintă un corp piramidal, cu vîrful în centrul nodulului şi că suprafeţele bazale ale lor pot fi triunghiulare, patrulatere, hexagonale etc. Aceasta practic este deocamdată imposibil de stabilit şi poate fi cel mult considerată ca o presupunere.

3. **Mecanismul de formare şi creştere a grafitului nodular.** În această parte a monografiei se examinează mecanismul de formare şi creştere a grafitului lamelar şi nodular. După B u n i n şi colaboratorii săi, factorul hotărîtor în procesul de grafitizare îl constituie autodifuzia atomilor de fier (a masei metalice de bază), de la suprafaţa incluziunii de grafit în creştere (de la frontul de grafitizare). Creşterea incluziunilor de grafit este posibilă numai în măsura eliberării spaţiului necesar în masa metalică de bază şi deci îndepărtarea atomilor de fier de la frontul de grafitizare trebuie să aibă loc înaintea creşterii incluziunii de grafit, dat fiind că are loc cu o viteză cu mult mai mică decît difuzia atomilor de carbon.

Deplasarea atomilor de fier în austenită de la un loc la celălalt are loc în primul rînd datorită difuziei locurilor vacante din reţeaua cristalină, care este determinată la rîndul ei de diferenţa de concentraţie a lor în diferitele zone. Locul vacant existent în interiorul austenitei poate fi ocupat de atomul de fier învecinat şi drept urmare el se deplasează la o jumătate de distanţă atomică faţă de poziţia sa iniţială. Pentru deplasarea locurilor vacante la distanţe mari, nu este necesară o difuzie a atomilor de fier la aceleaşi distanţe. Pentru aceasta este suficientă deplasarea consecutivă a unor atomi la o jumătate de distanţă atomică. Un astfel de mecanism de deplasare a locurilor vacante se numeşte „de ştafetă". Se înţelege că viteza de deplasare în „ştafetă" a locurilor vacante este cu mult mai mare decît viteza de deplasare directă a unor atomi de fier la anumite distanţe.

Este posibil şi un al doilea mod de deplasare a atomilor în austenită care să asigure crearea locurilor vacante la frontul de grafitizare : acesta este mecanismul de dizlocaţie. Datorită gradientului concentraţiei locurilor vacante pot să ia naştere în austenită fenomene elastico-plastice, cu toate acestea însă la temperaturi înalte, proprietăţile plastice ale fontei sînt însemnate şi un astfel de mecanism de mişcare a atomilor este mai puţin posibil.

Ipoteza emisă de B u n i n şi colaboratorii săi că autodifuzia atomilor de fier reprezintă factorul hotărîtor în procesul de grafitizare, vine să înlocuiască părerea foarte răspîndită în metalografie că difuzia atomilor de carbon controlează acest proces.

În sprijinul ipotezei sale, B u n i n a efectuat o serie de experienţe, care arată că procesul de grafitizare la suprafaţa probelor de fontă şi la probele, care prezintă microretasuri (pori), rarefieri şi microfisuri în masa metalică de bază, are loc cu o viteză cu mult mai mare decît în acele fonte, unde matriţa este compactă. După B u n i n, aceste experienţe arată în mod convingător că incluziunile de grafit cresc în austenită nu cu acea viteză, care ar putea fi asigurată de difuzia carbonului în austenită de la izvoarele sale (topitură sau cementită), ci cu acea viteză, care este asigurată de autodifuzia (evacuarea, îndepărtarea) atomilor de fier în matriţa austenitică. Cînd creşterea grafitului are loc în pori, rarefieri, fisuri sau la suprafaţă, ca este posibilă fără deplasarea atomilor masei metalice de bază şi de aceea are loc mai repede, cu o viteză limitată de difuzia carbonului.

În sprijinul acestei ipoteze autorii reproduc exemplul grafitizării „ultra rapide" a compoziţiilor metaloceramice Fe—C poroase, sau cel al călirii prealabile a fontei, maleabile şi a oţelului precum şi rezultatele obţinute de B u r k e şi O w e n [15].

Ca un argument în plus că autodifuzia atomilor de fier este factorul hotărîtor în procesul de grafitizare, se aduce însăşi forma poligonală a grafitului nodular. Regularitatea formei poligonale a grafitului depinde de orientarea grăunţilor din învelişul de austenită, în care are loc autodifuzia atomilor de fier. La trecerea de la un grăunte la altul de austenită, se schimbă şi latura nodulului poligonal de grafit. Nodulele de grafit sînt echiaxiale atunci cînd învelişul de austenită este omogen din punct de vedere chimic, deoarece în aceste condiţii evacuarea atomilor de fier prin autodifuzie de la suprafaţa austenit-grafit se face uniform în toate părţile.

Forma poligonală echiaxială a incluziunilor de grafit în fonta tratată cu magneziu, se denaturează atunci cînd ele cresc într-o matriţă austenito-carbidică şi într-o masă austenitică neomogenă din punct de vedere chimic. Aceasta este explicată prin faptul, că autodifuzia atomilor de fier are loc în mod neegal de la frontul de grafitizare. Astfel, în cazul creşterii incluziunii de

Fig. 2. — Incluziune de grafit în contact cu carbură nedescompusă ; × 800.

grafit în contact cu austenita şi cementita, autodifuzia atomilor de fier are loc cu o viteză mai mare în austenită decît în cementită şi de aceea şi grafitul creşte mai mult în direcţia austenitei (fig. 2).

În monografie se critică în continuare teoria descompunerii directe a cementitei (fără difuzia atomilor de carbon), care nu poate să existe şi de la noţiunea căreia trebuie de aici înainte să se renunţe.

În monografie se examinează într-un mod nou influenţa siliciului asupra procesului de grafitizare. După cum se ştie, pînă în prezent această influenţă a siliciului era explicată prin faptul că acesta intră în compoziţia cementitei şi măreşte astfel instabilitatea acesteia, sau prin simplul fapt că siliciul măreşte viteza de difuzie a carbonului în austenită. După B u n i n şi colaboratorii săi, influenţa siliciului asupra vitezei de creştere a grafitului constă în următoarele : siliciul se dizolvă în austenită şi ferită după principiul înlocuirii, atomii de siliciu găsindu-se amplasaţi în nodurile reţelei fierului. Întrucît din punct de vedere chimic ei nu sînt asemănători cu atomii de fier, înlocuirea atomilor de fier cu cei de siliciu provoacă o deformare a reţelei, ceea ce trebuie să ducă la o mărire a „entropiei de activare" şi deci, datorită măririi numărului de locuri vacante în reţeaua austenitei se va mări şi viteza de autodifuzie a atomilor de fier. Cu alte cuvinte, cu mărirea conţinutului de siliciu în austenită se măreşte şi viteza de evacuare a atomilor de fier de la suprafaţa austenit-grafit (de la frontul de grafitizare).

După B u n i n influenţa magneziului asupra formei grafitului constă în frînarea autodifuziei atomilor masei metalice de bază la graniţa grăunţilor ei şi prin aceasta împiedică formarea de ramificări a incluziunilor de grafit, ce se observă la fonta maleabilă. Aceasta este confirmată de faptul că o dată cu micşorarea conţinutului de magneziu, încep să apară şi ramificaţiile incluziunilor de grafit. Autorii nu dau un răspuns sigur în problema sub ce formă

se găseşte magneziul la graniţa grăunţilor de austenită : sub formă de combinaţii chimice, sau de atomi liberi, care umplu locurile vacante.

Iată, pe scurt, conţinutul celei de-a doua părţi a monografiei recenzate.

După cum se vede, în această lucrare mecanismul formării grafitului în fonte este explicat în mod original, cu totul nou.

Deşi ipoteza autodifuziei atomilor de fier, ca factor ce controlează procesul de grafitizare, a fost emisă cu peste 6 ani în urmă, totuşi pînă în prezent ea nu şi-a găsit alţi susţinători în afară de autorii ei. În acest sens trebuie arătat că datele obţinute de B u r k e şi O w e n [15] asupra cineticii primului stadiu de grafitizare a aliajelor Fe—C—Si, care arată că energia de activare a procesului de creştere a incluziunilor de grafit este de 63 000 cal/mol, în timp ce energia de activare a procesului de difuzie a carbonului în austenită — 26 000 cal/mol — nu

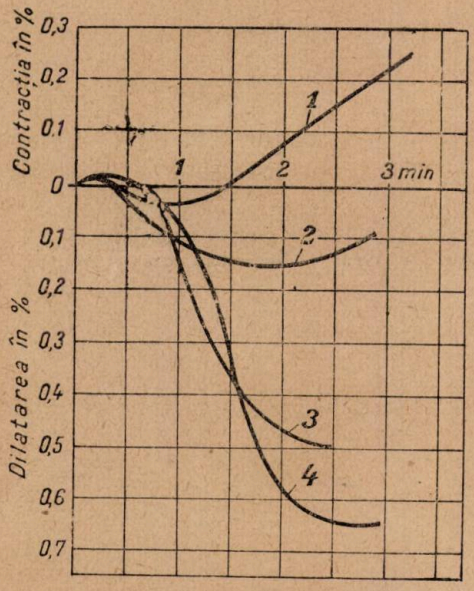


Fig. 3. — Dilatarea iniţială a diferitelor fonte :

1) fontă albă; *2*) fontă cenuşie; *3*) fontă cu grafit nodular cu ruptura cenuşie; *4*) fontă cu grafit nodular cu ruptura pestriţă.

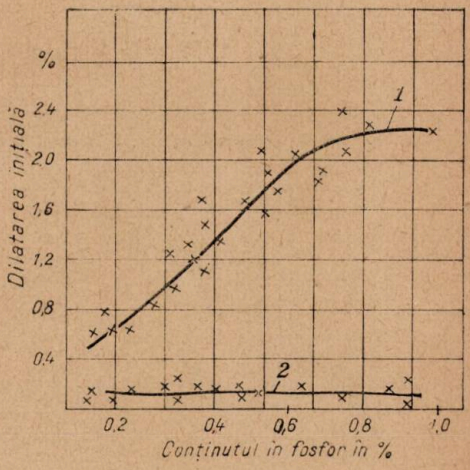


Fig. 4. — Influenţa fosforului asupra dilatării iniţiale a fontelor :

(2,9—3,2% C; 2,9—3,10% Si; 0,50—0,75% Mn; 0,007—0,010% S şi 0,04—0,08% Mg) :
1) fonte cu grafit lamelar; *2*) fonte cu grafit nodular.

sprijină ipoteza lui B u n i n, întrucît după cum singuri indică autorii, aceasta este legată în primul rînd de influenţa siliciului şi în mai mică măsură de autodifuzia atomilor de fier.

În ultima vreme A. de S y [16] indică autodifuzia atomilor de fier drept factorul determinant în procesul de grafitizare, fără însă să aducă nici un fel de date experimentale.

Existenţa autodifuziei atomilor de fier este aproape unanim recunoscută. Asta nu înseamnă însă că aceasta ar putea să controleze însăşi procesul de grafitizare al fontei.

Experienţele arătate mai sus nu sînt suficiente pentru a sprijini această ipoteză. Accelerarea procesului de grafitizare cauzată de prezenţa porilor, microretasurilor, fisurilor, suprafeţei probelor şi, în general a oricăror locuri libere (discontinuităţi) din masa metalică a fontei, este un fenomen natural, de mult cunoscut. Într-adevăr, procesul de grafitizare este însoţit de o mărire considerabilă a volumului şi deci este firesc că orice fel de discontinuitate din masa metalică de bază să accelereze acest proces. Dacă procesul de grafitizare ar fi avut loc cu o micşorare a volumului, atunci toate aceste locuri libere nu ar mai fi accelerat acest proces şi, deci, ipoteza nu-şi găsea sprijin. Aşadar, aici este mai degrabă vorba de o simplă coincidenţă.

Deşi cu ajutorul calculului nu se poate hotărî problema factorului hotărîtor în procesul de creştere a incluziunilor de grafit, şi aceasta din lipsa datelor precise asupra vitezei de autodifuzie a atomilor de fier, totuşi calculele aproximative arată [17] că pornind de la autodifuzia atomilor de fier se obţine o durată de grafitizare cu mult mai mare, decît cea reală.

Teoria autodifuziei atomilor de fier nu poate să explice o serie de fenomene legate de procesul de grafitizare. Astfel, nu se poate explica din punctul de vedere al acestei teorii, de ce dilatarea iniţială la fonta cu grafit nodular, este mai mare decît la cea cenuşie (fig. 3). Dat fiind că în primul caz mărirea volumului, datorită grafitizării, este cu mult mai mare decît în cazul al doilea, ar fi însemnat că şi viteza de autodifuzie a atomilor de fier în fonta cu grafit nodular, să fi fost în mod corespunzător mai mare decît în fonta cenuşie. Aceasta însă nu este posibil

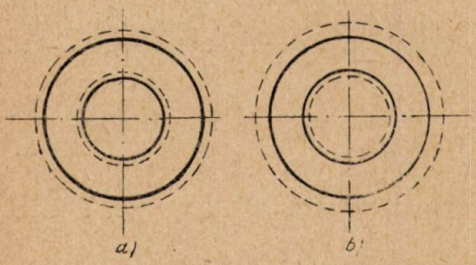


Fig. 5. — Dilatarea inelului din fontă albă în timpul maleabilizării :
a) dilatarea reală ; *b*) dilatarea după ipoteza lui B u n i n.

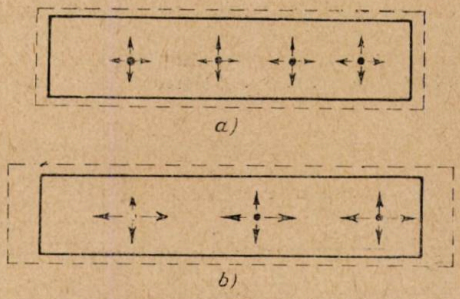


Fig. 6. — Dilatarea probei paralelipipedice din fontă albă în timpul maleabilizării :
a) dilatarea reală : *b*) dilatarea după ipoteza lui B u n i n;

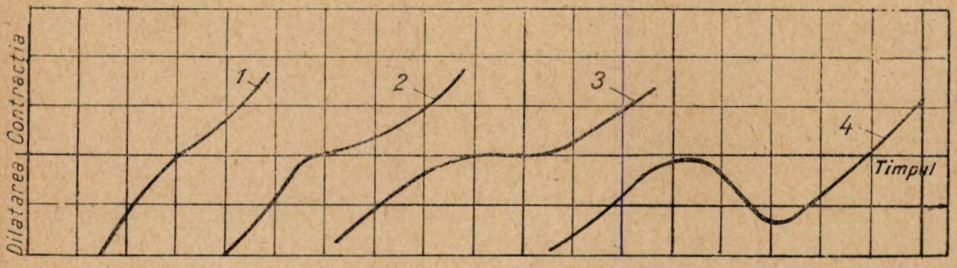


Fig. 7. — Mersul transformării eutectoide la fonte :
1) fonta albă ; *2*) fonta pestriţă ; *3*) fonta perlitică ; *4*) fonta cenuşie feritică.

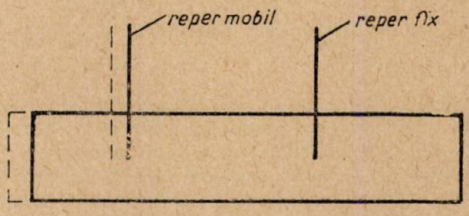


Fig. 8. — Deplasarea reperelor la măsurarea contracţiei liniare.

deoarece compoziţia chimică, condiţiile de turnare şi vitezele de răcire sînt identice pentru ambele fonte. Diferenţa constă numai în prezenţa magneziului, care însă este în cantitate mică (0,04—0,08 %) şi în afară de aceasta nici nu formează soluţii solide cu fierul şi deci nu poate să provoace o mărire a vitezei de autodifuzie a atomilor de fier.

De asemenea, nu poate fi explicată din punctul de vedere al acestei teorii nici influenţa fosforului, care măreşte dilatarea iniţială numai în fonta cu grafit nodular (şi nu şi în cea cenuşie) (fig. 4). Aici de asemenea nu poate fi vorba de o accelerare a autodifuziei atomilor de fier, deoarece fosforul, după cum se ştie, înfrînează acest proces (micşorează efectul Kirkindall-Smigelskas).

Dacă procesul de grafitizare ar fi controlat de autodifuzia atomilor de fier, atunci, prin maleabilizare, inelele de fontă (fig. 5) ar trebui să se mărească mai mult la exterior decît în

interior, iar probele paralelipipedice (fig. 6) ar trebui să se dilate uniform, atît în lungime, cît şi în lăţime, ceea ce nu se observă în practică [18].

De asemenea nu se pot explica : dilatarea din timpul transformării eutectoide a fontelor (fig. 7), deplasarea reperelor la măsurarea contracţiei liniare (fig. 8), starea de tensiune volumetrică a fontei cu grafit nodular (ce se exprimă printr-o fragilitate mai mare a pieselor în stare turnată, prin lipsa gîtuirii la probele de tracţiune în comparaţie cu fonta maleabilă cu aceeaşi structură).

Forma poliedrică a grafitului nodular nu poate să fie adusă în sprijinul teoriei lui Bunin, dat fiind că o astfel de formă, după cum au arătat experienţele [10] şi [14] nici nu există. Afirmaţia că grafitul nu poate creşte în direcţia cementitei (fig. 2) din cauza unui număr de locuri vacante redus şi deci a vitezei mici de autodifuzie a atomilor de fier în această direcţie, este nereală şi nici nu poate fi argumentată întrucît este imposibil să se urmărească creşterea unei astfel de incluziuni de grafit la temperaturi înalte.

În sfîrşit, nu se poate explica din punctul de vedere al ipotezei lui Bunin de ce în fonta lichidă izotropă, unde atomii de fier ar trebui să difuzeze cu aceeaşi viteză în toate părţile, se formează grafit lamelar, în timp ce în fonta solidă (sau în condiţiile cînd este înconjurată de austenită, unde deplasarea atomilor ar fi trebuit să se facă în cea mai mare măsură pe graniţele grăunţilor) se formează grafit nodular.

Aşadar, din datele mai sus arătate, se vede că factorul care controlează procesul de grafitizare în fontele cu grafit nodular, nu poate fi autodifuzia atomilor de fier. Volumul probelor de fontă în timpul grafitizării se măreşte datorită presiunii exercitate de incluziunile de grafit asupra austenitei, care atinge valori însemnate [19]. Difuzia atomilor de carbon este aceea care controlează procesul de grafitizare, în timp ce autodifuzia atomilor de fier însoţeşte acest proces, avînd doar un rol secundar.

Monografia *Fonta cu grafit nodular* de K. P. Bunin, I. N. Taran şi A. V. Cernovol conţine un material bogat şi aduce o contribuţie importantă la cunoaşterea procesului de cristalizare şi mecanismului de formare şi creştere a grafitului în fonta tratată cu magneziu, în ciuda faptului că o serie de teorii formulate de Bunin (şi enumerate de noi în prezenta recenzie) nu pot fi acceptate fără unele critici ca o bază de pornire pentru lămurirea cristalizării fontelor cu grafit nodular.

Bibliografia prezentată în monografie este destul de bogată, cuprinzînd cele mai importante lucrări legate de aceste probleme.

Stilul lucrării este deosebit de clar şi tratarea problemelor este metodic făcută, ceea ce uşurează înţelegerea unui material teoretic destul de complicat.

Monografia este utilă tuturor acelora care se ocupă cu problemele practice şi teoretice ale solidificării fontelor cenuşii şi cele cu grafit nodular.

L. Sofroni

BIBLIOGRAFIE

1. K. P. Bunin i G. I. Ivanţov, Dokladî Akad. Nauk SSSR, 1952, t. 72., nr. 6.
2. K. I. Vaşcenko i L. Sofroni, *NTO—maşinostroitelinoi promîşlinosti, Leningradskaia oblastnaia organizaţia.* cartea 39, *Novoe v teorii i praktike liteinovo proizvodstva.* Maşghiz, Moscova-Leningrad, 1956, p. 320—332.
3. I. S. Grigoriev, *Visokoprocinîe ciuguni*, Maşghiz, Kiev, 1954, p. 22—38.
4. K. I. Vaşcenko i L. Sofroni, Litenoe proizvodstvo. 1955, nr. 11, p. 17—25.
5. L. Gillemot, Acta, techn. Acad. Sci. hung., 1951, t. 2, p. 79—96.
6. N. G. Ghirşovici i A. I. Ioffe, *Liteinoe proizvodstvo.* LOVNITOL, Maşghiz, Moscova-Leningrad, 1949, p. 50.
7. R. P. Dunphy et W. S. Pellini, *Mémoires du Congrès International de Fonderie.* Bruxelles, 1951, p. 13—23.
8. I. S. H. Hughes, Foundry Trade Journal, 1952, t. 93, nr. 1812, p. 349 — 356 ; nr. 1813, p. 385—391 ; nr. 1814, p. 417—423.
9. H. Morrogh, Journal of the Iron and Steel Institute, 1954, t. 176, part. 4, p. 378 — 382.
10. M. N. Parthasarathi a. B. R. Nijhawan, Foundry Trade Journal, 1953, nr. 1948. p. 809—815.
11. A. Wittmoser, Gierserei, technisch-Wissenschaftliche Beihefte, 1953, caiet 2, p. 571—585
12. N. M. Weld, R. L. Cunningham a. F. N. Boswell, Journal of Metals, 1952, t. 4, nr. 7, p. 738—742.
13. P. I. Stepin, *NTO — maşinostroitelinoi promîşlinosti, Leningradskaia oblastnaia organizaţia.* cartea 39, *Novoe v teorii i praktike liteinovo proizvodstva.* Maşghiz, Moscova-Leningrad, 1956, 134—152.
14. K. I. Vaşcenko, N. A. Golovani i R. P. Todorov, Liteinoe proizvodstvo, 1956, nr. 3, p. 19—24.

15. J. Burke a. W. S. Owen, Journal of the Iron and Steel Institute, 1954, t. 176, part. 2, p. 147.
16. A. de Sy, Foundry, noiembrie 1953, t. 81, p. 100–103.
17. N. G. Ghirşkovici, Liteinoie proizvodstvo, 1953, nr. 4, p. 15–20.
18. — *Tezisî 3 naucinoi tehniceskoi conferenţii*, Kiev, 1956.
19. A. F. Landa, Liteinoe proizvodstvo, 1956, nr. 6, p. 21–23.

AL. RĂU şi S. TUDORICĂ, *Metalurgia oţelului*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1956, 473 pag.

În trimestrul I a.c., Ed. tehnică a scos de sub tipar lucrarea „METALURGIA OŢELULUI" de ing. Al. Rău şi ing. S. Tudorică, lucrare care vine, la timpul oportun, să umple un mare gol al literaturii noastre tehnice şi să pună astfel la dispoziţia cadrelor de ingineri şi tehnicieni, care activează în oţelării şi turnătorii de oţel, un material tehnico-ştiinţific valoros şi extrem de util .

După un scurt istoric privind dezvoltarea extragerii şi fabricării fierului în decursul vremurilor, autorii prezintă într-un capitol introductiv noţiunile de bază din teoria proceselor, necesare înţelegerii fenomenelor specifice elaborării oţelului.

În continuare se definesc, se clasifică şi se caracterizează prin prezentarea standardelor valabile pentru ţara noastră, produsele siderurgice care reprezintă pe de o parte materii prime şi auxiliare, iar pe de altă parte produse ale tehnologiei de elaborare a oţelului şi de prelucrare la cald a acestuia, prin forjare sau laminare.

Înainte de analizarea fabricării oţelului de fuziune, autorii tratează în mod succint, cu explicaţiile ştiinţifice necesare, metodele vechi, directe şi indirecte, de elaborare a fierului şi a oţelului sudat.

Începînd cu convertizorul, care este tratat destul de dezvoltat într-un capitol special, se atacă în mod organizat problemele de elaborare ale oţelurilor de fuziune.

Elaborarea oţelului de fuziune în convertizor, în cuptoare Martin, în cuptoare electrice şi cu creuzet este prezentată pe aceeaşi linie generală : istoricul procedeului, construcţia cuptoarelor, teoria procesului de elaborare a oţelului, comparaţie cu alte procedee şi indicii tehnico-economici.

Subliniem ca un merit deosebit al lucrării, exemplele de elaborare a şarjelor tip la cuptoarele electrice, metodă care comportă o valoare aplicativă importantă şi care era bine să fie folosită sub aceeaşi formă şi la procedeul Martin, mai ales după ampla expunere a teoriei proceselor ce se petrec în baia şi zgura cuptoarelor.

În capitolul privind procedeul Martin, în mod special, autorii se ocupă şi de problemele termice legate de arderea combustibililor, transmiterea şi repartiţia căldurii şi regimul termic al cuptorului.

Un capitol care nu este prezentat, din punctul de vedere al volumului, la nivelul general al lucrării, este capitolul privind turnarea oţelului, şi anume : procesul de solidificare al lingourilor, care ar fi trebuit să îmbrace în mod mai amănunţit fenomenele de cristalizare primară şi secundară ale oţelului, în paralel cu influenţa principalilor factori fizico-chimici ai cristalizării.

Defectele lingourilor de oţel, expuse într-un capitol special, permit cititorului să înţeleagă în mod clar cauzele care conduc la apariţia acestora şi în măsura în care şi-a însuşit capitolele cu privire la elaborare, să întrevadă mijloacele de prevenire.

Lucrarea se încheie cu consideraţii generale privind amplasarea şi utilarea oţelăriilor Martin, punerea în funcţie şi întreţinerea cuptoarelor Martin şi tehnica securităţii în oţelării. Pentru omogenitatea lucrării, era indicat ca aceste consideraţii să atingă şi oţelăriile electrice.

În ceea ce priveşte titlul lucrării, credem că era mai nimerit să se fi întrebuinţat noţiuni cu sferă mai restrînsă ca : *Elaborarea oţelului* sau *Tehnologia elaborării oţelului*, deoarece noţiunea de *metalurgie* presupune şi forjarea, laminarea şi tratamentul termic al oţelului, avînd o sferă mult mai largă.

Pentru a încheia, trebuie să subliniem că lucrarea este scrisă la un nivel înalt, fiind prima şi singura lucrare de acest gen în limba romînă, care poate servi la îmbogăţirea cunoştinţelor cadrelor de ingineri în pregătire sau chiar a inginerilor mai vechi, care activează în această specialitate.

Faptul că această lucrare era cerută şi aşteptată se dovedeşte prin epuizarea ei din librării în prima săptămînă de la apariţia ei în vitrine.

Lucrarea *Metalurgia oţelului* îmbogăţeşte literatura noastră tehnică în mod substanţial, oferind inginerilor siderurgi romîni — în 473 pagini şi 304 figuri — un material teoretic bogat, expus clar şi ordonat, presărat cu multe aplicaţii şi exemple practice, material care cuprinde la un loc toate procesele tehnologice de elaborare a oţelului, făcînd posibil studiul acestui mare domeniu de fabricaţie al metalurgiei, fără a se apela la alte lucrări de completare,

Claudiu Ştefănescu

NOTE

În cadrul sesiunii generale științifice a Academiei RPR, au avut loc — în zilele de 4 și 5 iulie 1956 — ședințele de comunicări ale Centrului de Cercetări Metalurgice.

Prezidiul ședințelor a fost format din prof. dr. ing. I. Huber Panu și ing. Paul Petrescu membri corespondenți ai Academiei R.P.R., prof. ing. Ștefan Mantea, directorul Centrului de Cercetări Metalurgice al Academiei R.P.R. și prof. ing. Romulus Miculescu.

În deschiderea primei ședințe, prof. ing. Șt. Mantea și prof. ing. Gh. Vanci, au prezentat comunicarea „Realizările și perspectivele industriei miniere și metalurgice din R.P.R.".

Sub forma unei priviri de sinteză asupra stadiului actual de dezvoltare a perspectivelelor industriei miniere și metalurgice din R.P.R., comunicarea a suscitat un interes deosebit. Un mare număr de vorbitori — dintre care mulți ingineri și tehnicieni din industria minieră și metalurgică — au subliniat aspecte ale problemelor atinse în comunicare, exprimînd sugestii și au subliniat mai ales căile de colaborare dintre cercetătorii din institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. și departamentele și colectivele de lucru ale uzinelor.

Programul fiecărei ședințe a cuprins comunicări din domeniul mineritului, siderurgiei, metalurgiei metalelor neferoase și metalurgiei fizice. Numărul total al comunicărilor prezentate a fost de 13, dintre care 2 din domeniul mineritului, 4 din al siderurgiei, 3 din al neferoaselor și 4 din al metalurgiei fizice.

Din comunicările prezentate, unele au avut ca subiect probleme privind stabilirea unor procese tehnologice raționale în metalurgia extractivă („Contribuțiuni la aplicarea unui tratament metalurgic optim concentratelor plumboase" de prof. ing. Șt. Mantea și ing. Jeana Buzincu și „Contribuțiuni la valorificarea piritelor aurifere sărace" de Prof. ing. Gh. Vanci și ing. Gabriela Maltezianu) sau prelucrătoare („Contribuțiuni la stabilirea unor relații pentru determinarea lățirii la laminarea cuprului și alamei" de prof. ing. R. Miculescu și colectivul). Despre procese tehnologice noi, au făcut comunicări ing. Tr. Dumitrescu și ing. P Popescu „Segmenți de piston din fontă cu grafit nodular și structură feritică" și prof. ing. R. Miculescu, împreună cu colectivul „Contribuțiuni la rezolvarea problemelor fabricării tablelor subțiri de oțel refractar".

Au fost deasemenea prezentate comunicări din diferite domenii de cercetare ca cinetica flotației („Variația indicilor tehnologici ai flotației în funcție de durata procesului", de prof. ing. I. Huber Panu, membru corespondent al Academiei R.P.R. și ing. Bujor Georgescu), fonte cu grafit nodular („Contribuțiuni la studiul procesului de grafitizare a fontelor cu grafit nodular" de ing. Laurențiu Sofroni și „Contribuțiuni la studiul rezistenței la coroziune a fontelor cu grafit nodular" de ing. Irina Cornea), metalurgia pulberilor („Fabricarea cuzineților din fier poros" de ing. Georgeta Dan și colectivul) sau studiul teoretic al structurii și proprietăților materialelor metalice („Criterii științifice de stabilire a proceselor tehnologice de prelucrare plastică a materialelor metalice pentru conductorii electrici" de ing. T. Dulămiță).

Comunicările au suscitat interes în rîndul asistenței, alcătuită din cercetători și ingineri, din institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. și departamente, și ingineri și tehnicieni din diferite uzine metalurgice din țară.

T. Dulămiță

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE,
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

+ 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL I

IULIE — DECEMBRIE 1956

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE